Série A, Orsay

N° D'ORDRE 57

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE GUÉRON

INGÉNIEUR DES MINES

1re **THÈSE** : Résonance magnétique des électrons de conduction dans l'antimoniure d'Indium à basse température

2e **THÈSE** : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 Juin 1964 devant la Commission d'examen

MM. ALFRED KASTLER *Président*

JACQUES FRIEDEL, PIERRE AIGRAIN } *Examinateurs*

ANATOLE ABRAGAM *Invité*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE GUÉRON

INGÉNIEUR DES MINES

1re **THÈSE** : Résonance magnétique des électrons de conduction dans l'antimoniure d'Indium à basse température

2e **THÈSE** : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 Juin 1964 devant la Commission d'examen

MM. ALFRED KASTLER *Président*

JACQUES FRIEDEL, PIERRE AIGRAIN } *Examinateurs*

ANATOLE ABRAGAM *Invité*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÈ	T Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T Chimie organique.
WYART	T Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T Zoologie.
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T Physiologie générale.
PIVETEAU	T Paléontologie.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T Chimie générale.
FAVARD	T Géométrie supérieure.
COULOMB	T Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.
DRACH	T Zoologie.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T Génétique.
RIVIÈRE	T Géologie (SPCN) et Sédimentologie (Orsay)
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS R.	T Recherches physiques.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.
ARNULF	T Optique appliquée.
MORAND	T Physique enseignement.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT	T Biologie maritime.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T Embryologie.
EICHHORN	T Botanique.
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique.
THELLIER	T Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T Mécanique générale.
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T Chimie organique.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T Chimie organique et structure.
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T Théories physiques.
AMIEL	T Chimie générale.
HOCART	T Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU	T Physique optique.
COUTEAUX	T Cytologie.
MAY	T Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T Biologie végétale marine.
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).
JOST	T Physiologie comparée.
FORTET	T Calcul des Probabilités et Phys. mathématique
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T Physiologie végétale.
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique).
BRELOT	T Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T Synthèse organique.
BÉNARD	T Chimie minérale.
BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée.
MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T Théories chimiques.
CHADEFAUD	T Botanique.
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition.
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T Topologie algébrique.
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie
GODEMENT	T Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T Technique mathématique de la Physique.
ROCH	T Géologie.
SCHATZMAN	T Astrophysique.
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
RIZET	T Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T Physique théorique.
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T Chimie générale.
AIGRAIN	T Electrotechnique générale.
BRUSSET	T Chimie systématique.
M. LÉVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T Chimie (M.P.C.).
BRUN	T Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T Mathématiques (agrégation).
Mme LELONG	T Mathématiques II (E.N.S.).
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T Physique électricité.
DUBOIS J.-E.	T Chimie organique.
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T Energétique générale.
ROUAULT	T Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T Chimie physique.
BROSSEL	T Physique atomique.
BUSER	T Physiologie comparée.
CAMUS	T Physiologie végétale (B.M.P.V.) (Orsay).
CASTAING	T Physique II - Thermodynamique (Orsay).
CURIEN	T Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T Evolution des êtres organisés.
PANNETIER	T Chimie générale.

POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorie des Fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondament. (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des Moléculaires naturelles complexes
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physico-Chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMEE	T	Ecologie végétale (B.M.P.V.) (Orsay).
GUERIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
CHATELET	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
BOUSSIERES	T	Radio-chimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du Globe.
FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie biologique (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU	T	Botanique.
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FREON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des Métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF	T	Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN J.		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique mathématique de la Physique (Orsay).
OLIVIER		Antropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique (E.N.S.) (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématiques (E.N.S. féminine).
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
KHIRY	T	Mécanique céleste.
ABELES		Physique (S.P.C.N.)
AMAT	T	Physique (P.C.B.)
AUBOIN	T	Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.)
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique-Propédeutique
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
FURON	T	Géologie (S.P.C.N.)
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale (P.C.B.)
GUILBERT		Physique (CSU Orléans).
HUPE		Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE		Chimie (P.C.B.)
MEYER		Physique-Propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER	T	Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides.
ROUBINE		Electronique.
SILBER	T	Chimie (P.C.B.)
UEBERSFELD	T	Electronique.
YVON	T	Théories physiques.
HERVÉ	T	Mathématiques.
NERON	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay)
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique (M.P.C.)
LE CORRE	T	Electricité
DELCROIX	T	Physique théorique Orsay)
GOURDIN		Phys. théorique des hautes énergies (Orsay)
LEHMANN	T	Phys. expérim. des hautes énergies (Orsay)
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
ECHALIER		Biologie animale (P.C.B.)
BARRAUD		Physiologie cellulaire
LIORET		Physiologie végétale (Orsay).
DARS		Géologie struc. et Géologie appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
BLAQUIÈRE		Electronique (Orsay)
ARNOUS	T	Physique théorique (Orsay)
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T	Mathématiques Propédeutique (Orsay)
GAUDEMAR		Chimie Propédeutique
PEREZ Y JORBA		Phys. expér. des hautes énergies (Orsay)
DAVID	T	Chimie (agrégation) (Orsay)
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie

Le Secrétaire Général : R. POULLAIN

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

A - ROLE DU NOMBRE DE CHARGE 5

1. Bande interdite et masse effective 5
2. Couplage spin-orbite et facteur g 8
3. L'interaction hyperfine 9

B - STRUCTURE DE BANDES DE InSb 12

CHAPITRE I - DENSITES ELECTRONIQUES SUR LES NOYAUX 14

A - INTERACTION HYPERFINE 15

B - LE DEPLACEMENT OVERHAUSER 20

1. Principe de la mesure 20
2. Conditions expérimenatles 23
3. Mesure de $|\psi(R_{In})|^2$ 25
4. Mesure du rapport $|\psi(R_{Sb})|^2/|\psi(R_{In})|^2$ 26

C - INTERPRETATION DES RESULTATS 28

1. La fonction d'onde 28
2. La liaison chimique 30

Appendice : Mélange entre les spins nucléaires dans InSb 34

CHAPITRE II - INTERACTION HYPERFINE ET RESONANCE NUCLEAIRE 39

A - LES EFFETS DU PREMIER ORDRE 40

1. Les électrons en présence de champ magnétique 40
2. Déplacement de Knight 41
3. L'effet Overhauser et la relaxation nucléaire par les électrons de conduction 43

B - LE MECANISME DE RELAXATION A BASSE TEMPERATURE 51

1. Ordre de grandeur des temps de relaxation 52
2. Variation de T_1 avec le champ magnétique 52
3. Valeurs relatives des temps de relaxation 54
4. Nombre d'impuretés paramagnétiques 61

CHAPITRE III - LA RESONANCE ELECTRONIQUE : ELECTRONS CHAUDS DANS InSb 64

A - ELECTRONS CHAUDS DANS InSb 64

B - MESURE DE LA TEMPERATURE CINETIQUE PAR LA RES 67

1. Variation de g^* avec l'énergie 67
2. Valeur de g^* en fonction de la température du réseau T 67
3. Température cinétique en fonction du champ électrique 69
4. Discussion des résultats 71

C - APPLICATION A LA RESONANCE MAGNETIQUE 73

1. Résonance électronique 73
2. Chauffage par le champ hyperfréquence 74
3. Polarisation nucléaire 79

CONCLUSION 83

REFERENCES 85

REMERCIEMENTS 88

INTRODUCTION

L'antimoniure d'indium a fait l'objet de nombreuses études par résonance magnétique. La résonance nucléaire a apporté des renseignements sur l'interaction indirecte entre noyaux [1], sur les gradients de champ électrique causés par la présence d'impuretés [2] ainsi que par l'application de contraintes [3], et aussi sur le mécanisme de la relaxation nucléaire par l'interaction quadrupolaire [4]. L'observation de la résonance électronique de spin (r.e.s.) des électrons de conduction a permis à Bemski de mesurer la valeur absolue du facteur g ($g^* \approx -50$) et sa variation avec le niveau de Fermi, due à la non parabolicité de la bande de conduction [5]. Le déplacement Overhauser [6] de la r.e.s. (appelé parfois "day-shift") nous a fourni [7] une vérification expérimentale du signe de g^* prédit par la théorie [8]. Ce signe a été ultérieurement confirmé par d'autres expériences [9] qui ont mis en évidence le caractère partiellement électrique dipolaire de la transition. Enfin, le chauffage de l'énergie cinétique des électrons lors de l'application d'un champ électrique a pu être observé [10] sur la r.e.s. par la variation du facteur g ; ce chauffage entraine une polarisation nucléaire [11].

On sait que la saturation de la r.e.s. conduit à une aimantation nucléaire accrue, quand l'interaction hyperfine électron-noyau contribue à la relaxation nucléaire (effet Overhauser) [12]. Dans le cas de InSb, par suite de la valeur très élevée de $|g^*|$ la polarisation serait accrue (ou plus exactement la tempéra-

ture de spin nucléaire diminuée) dans un rapport pouvant théoriquement atteindre d'énormes valeurs : 10^5 environ. La possibilité d'obtenir ainsi des polarisations nucléaires appréciables a été à l'origine de notre étude. Cependant, d'importantes difficultés que nous discuterons, s'opposent à l'obtention de l'effet Overhauser, qui n'a pu, jusqu'ici, être observé. Aussi avons-nous été amenés à nous intéresser aux effets de la polarisation naturelle des noyaux puis, en relation avec l'effet Overhauser et la résonance électronique, aux propriétés électriques du semiconducteur.

Dans un premier chapitre, nous présentons la détermination des densités électroniques sur les noyaux, au bas de la bande de conduction, à partir du déplacement Overhauser causé par la polarisation nucléaire naturelle. La valeur du champ dans lequel on observe la résonance électronique doit être suffisamment élevée pour que le mélange entre les aimantations des différentes espèces nucléaires soit faible pendant la durée des mesures; nous opérons dans un champ de 500 gauss, ce qui correspond à une fréquence de résonance dans la bande des 36 000 MHz.

Comparant les densités mesurées à celles des électrons 5s dans les atomes isolés, nous concluons que l'électron du bas de la bande de conduction s'équipartit entre les ions In et Sb. Ce résultat est discuté en relation avec la liaison chimique dans le composé.

Dans le deuxième chapitre, nous étudions les mécanismes de la relaxation nucléaire, dont la connaissance est nécessaire tant pour l'étude de l'effet Overhauser que pour la mesure des densités électroniques par le déplacement Overhauser. La comparaison de la vitesse de relaxation $1/T_{1e}$ par les électrons de conduction (calculée) à la vitesse observée $1/T_1$ qui est bien supérieure, suggère que l'effet Overhauser ne pourrait être que difficilement détecté. D'autre part, la variation de $1/T_1$ en fonction du champ indique que la relaxation est causée par des centres paramagnétiques fixes, dont on détermine le nombre;

La valeur mesurée du rapport des T_1 , pour les deux isotopes de l'antimoine est en accord avec celle qu'on calcule dans l'hypothèse de la relaxation par diffusion de spin [13] ; le rapport des T_1 pour l'indium et l'antimoine confirme que la diffusion se fait grâce à l'interaction indirecte entre spins nucléaires.

Le dernier chapitre est consacré à différents effets liés à l'échauffement de l'énergie cinétique des électrons par application d'un champ électrique. Comme cet échauffement fait varier g^*, nous disposons par le déplacement de la r.e.s., d'une mesure précise et directe de la température cinétique, dont nous avons comparé la variation à celle de la mobilité, en fonction du champ électrique appliqué. L'étalonnage $g^*(T)$ est fourni par l'observation de g^* en fonction de la température du réseau, qui donne en outre une méthode de détermination du nombre d'électrons de conduction.

On montre également que l'irradiation d'un échantillon de dimensions usuelles par un champ magnétique hyperfréquence intense, nécessaire pour obtenir l'effet Overhauser, crée par effet de peau des courants et donc des champs électriques suffisamment forts pour modifier considérablement l'effet escompté. On observe aussi la polarisation nucléaire obtenue par chauffage de l'énergie cinétique en champ magnétique élevé, soit par un champ électrique continu, comme l'ont fait, en premier, Clark et Feher, soit aussi par un champ hyperfréquence. La polarisation est détectée par le déplacement Overhauser, ce qui nous permet de mettre en évidence son inhomogénéité spatiale.

x x

x

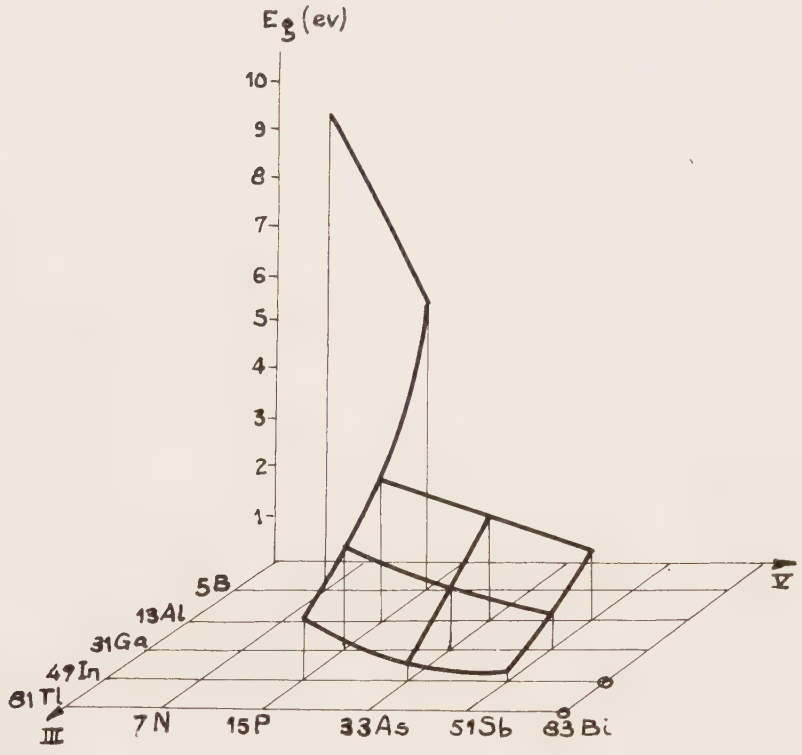
La valeur, à première vue anormalement élevée, du facteur g et celle, grande elle aussi, de l'interaction hyperfine jouent un rôle fondamental dans notre étude.

Aussi nous a-t-il paru utile de montrer, avant de passer au sujet proprement dit de notre travail, que ces valeurs s'interprètent qualitativement à partir de la seule considération des nombres de charge élevés ($Z = 49$ pour In, 51 pour Sb) des atomes qui constituent le composé, et qu'elles s'inscrivent dans une variation régulière des propriétés des corps en fonction des nombres de charge. (Tableau 1, page 10).

Puis nous terminerons cette introduction par la description de la structure de bande de InSb.

x x

x



Largeur de la bande interdite dans les Composés III-V. (Les composés cerclés sont des métaux.)

Fig. 1

A - ROLE DU NOMBRE DE CHARGE

1 - Bande interdite et masse effective

La figure 1 montre la variation de la largeur E_g de la bande interdite pour les composés III-V en fonction des nombres de charge des atomes qui les constituent [14]. La décroissance systématique de E_g quand Z croît n'est pas propre à ces composés mais se retrouve également pour les semiconducteurs monoatomiques (C- diamant, Si, Ge, Sn), pour les composés II-VI, etc. Elle peut être rapprochée d'une autre caractéristique du tableau périodique : l'importance croissante des éléments métalliques dans les périodes successives.

Cette régularité peut sembler surprenante, si on pense à la grande variété des structures de bande des semiconducteurs dont les minima de la bande de conduction par exemple se trouvent pour les uns en $k = 0$, pour d'autres en bord de zone dans la direction [111], ou encore dans la zone , en direction [100] etc. On est donc conduit à tenter de la rattacher à des propriétés atomiques.

Cohen et Heine [15] ont montré comment la variation régulière pouvait être expliquée en partant de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW). Rappelons [16] que dans cette méthode, on essaye de construire la fonction d'onde Ψ_k à partir d'une onde plane ϕ_k , qu'on transforme de façon à l'orthogonaliser aux fonctions de Bloch formées à partir des fonctions atomiques des électrons des couches occupées ϕ_k^n .

On a :

$$\Psi_k = \phi_k - \sum_n \left(\phi_k^n \middle| \phi_k\right) \phi_k^n$$

Cherchons alors l'équation à laquelle doit obéir l'onde ϕ_k .

Partant de l'équation de Schrödinger pour ψ_k :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V - E_k\right)\psi_k = 0$$

où V est le potentiel périodique du cristal, on montre que ϕ_k satisfait à :

$$\mathcal{H}_{eff}\ \phi_k \equiv \left(\frac{p^2}{2m} + V + V_k - E_k\right)\phi_k = 0 \qquad (0\text{-}1)$$

Ici, V_R est un potentiel non local qui a la propriété remarquable d'être presque égal et opposé à V (fig.2) [15].

$\mathcal{H}_{eff}$ ne diffère donc pas trop de l'hamiltonien des électrons libres, et nous pouvons chercher ses fonctions et valeurs propres en traitant ($V + V_R$) comme une perturbation.
On sait que ce calcul d'électrons presque libres conduit à une structure de bande présentant des bandes interdites de largeur proportionnelle aux éléments de matrice du potentiel perturbateur entre ondes planes.

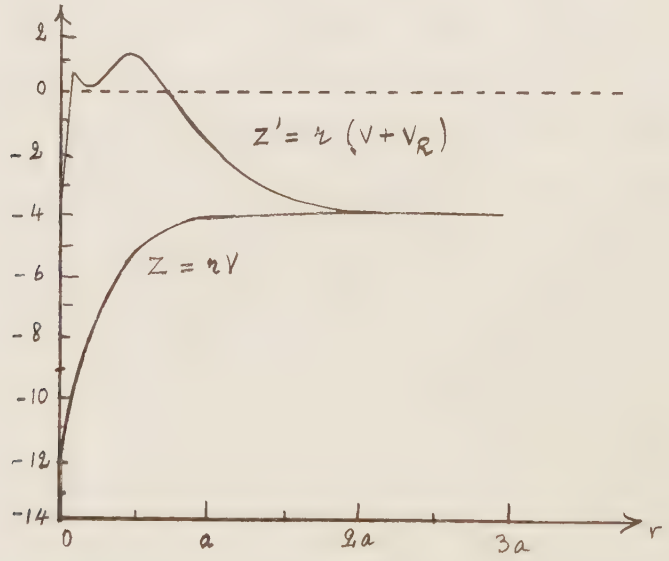


Fig. 2 - Compensation du potentiel dans Si [15]

Ce qui est important pour nous, c'est que la compensation de V par V_R est d'autant plus parfaite que Z est plus élevé. En effet, on montre que V_R compense, non pas V, mais la projection de V sur les fonctions ϕ_k^n. L'ensemble de celles-ci n'étant pas complet, la compensation sera donc partielle. Mais plus Z est grand, plus le nombre de fonctions ϕ_k^n est grand, plus leur ensemble sera proche d'un ensemble complet, et meilleure sera la compensation. Ainsi, quand Z croît, $(V + V_R)$ diminuera, et E_g également.

Sans préciser encore les détails de la structure de bande, voyons les conséquences que peut entraîner la petitesse de E_g. La proximité des deux bandes indique que, pour les porteurs de charge (trous du haut de la bande de valence, électrons du bas de la bande de conduction) l'interaction entre elles va être prépondérante devant l'influence des autres bandes : les propriétés des porteurs s'étudieront donc dans un modèle à deux bandes. Le calcul indique alors qu'on doit s'attendre à des masses effectives faibles, ce qui entraîne des conséquences importantes, dont nous présentons maintenant quelques unes, en prenant pour exemple la bande de conduction de InSb * :

1 - a) Le rayon de Bohr $a^* = \hbar^2 \varepsilon / m^* e^2$ des centres d'impuretés est grand (pour InSb la constante diélectrique ε vaut 17,8 et la masse effective m^* des électrons est égale à $m/70$, d'où $a^* \approx 600$ Å), si bien que l'interaction entre centres donneurs ne peut être négligée, et donne lieu, même pour de très faibles concentrations de donneurs, à l'existence d'une bande d'impuretés. L'énergie d'ionisation des centres donneurs isolés $e^2/2\varepsilon a^*$ est très faible ($6{,}3.10^{-4}$ ev. pour InSb) ; aussi la bande d'impuretés, issue des niveaux donneurs élargis

---

* Les considérations suivantes, s'appliquent plus particulièrement à une bande non dégénérée (à part le spin).

vient-elle se fondre dans la bande de conduction : même à très basse température, les centres donneurs sont donc ionisés, et leurs électrons délocalisés. Ces phénomènes se produisent dans InSb pour des concentrations supérieures à $n \approx 10^{13} cm^{-3}$.

1 - b) La densité d'états dans la bande de conduction, proportionnelle à m^* pour une concentration électronique donnée, est très faible. La distribution électronique est donc dégénérée à basse température même pour de petits nombres de porteurs. Pour InSb, la température de Fermi est 11° K pour $n = 2.10^{14} cm^{-3}$

1 - c) L'effet d'un champ magnétique sur les états de la bande de conduction (diamagnétisme de Landau) peut être caractérisé par la valeur de la fréquence cyclotron $\omega_c = e H/m^* c$, et sera donc très marqué (le spin sera traité plus loin). Pour InSb, la séparation $\hbar\omega_c$ entre deux niveaux de Landau correspond en température à 11 degrés dans un champ de 1000 g seulement.

1 - d) La mobilité $\mu = e \tau/m^*$, où τ est le temps de relaxation de la quantité de mouvement, peut être très grande.

Enfin, quand on s'écarte du bas de bande, la masse effectuée varie. Pour un état d'énergie E dans la bande, $\delta m^*/m^*$ sera de l'ordre de E/E_g, et la petitesse de E_g rendra ce phénomène facilement observable.

2 - Couplage spin-orbite et facteur g .

Le couplage spin-orbite d'un électron

$$\mathcal{H}_{s.o.} = \frac{\hbar^2 (\vec{l}.\vec{s})}{2 m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \qquad (0\text{-}2)$$

augmente rapidement avec Z dans l'atome libre.[1]

1. Messiah (Mécanique quantique - Dunod p.602) indique $\mathcal{H}_{s.o} \sim Z^2$ dans l'approximation de Thomas-Fermi. Pour un atome hydrogénoïde, $\mathcal{H}_{s.o}$ varie comme Z^4/n^3 (Condon et Shortley . Theory of atomic Spectra - Cambridge - 1953, page 124).

L'interaction a lieu principalement dans les régions proches du noyau, où V et dV/dr sont grands; aussi s'attend-on à ce qu'elle ne change guère quand on passe le l'atome au solide. Dans ce dernier, elle donnera au magnétisme orbital une contribution dépendant du spin.

Ceci se traduira par l'existence d'un moment magnétique de spin $g^*\beta$ proportionnel au diamagnétisme orbital et au couplage spin-orbite Δ ; soit :

$$|g^*\beta| \approx \frac{m}{m^*}\ \beta\ \frac{\Delta}{E} \qquad (0\text{-}3)$$

où β est le magnéton de Bohr $e\hbar/2mc$; E est une énergie caractéristique de la structure de bande, de l'ordre de Eg, ou $Eg + \Delta$ si $\Delta \gtrsim Eg$. Pour les Z élevés, m^* et E seront petits, Δ grand, et on s'attend à des facteurs g élevés.

Le tableau 1, où nous avons porté Z , Eg , Δ , m^* et g^* pour différents semiconducteurs, simples et composés, illustre les considérations précédentes.

3 - L'interaction hyperfine

L'interaction hyperfine dans l'atome libre présente, elle aussi, une variation systématique en fonction du nombre de charge Z.

Pour un électron s , sa valeur est :

$$\mathcal{H} = \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 \vec{\mu}_i \cdot g\beta\vec{S} \qquad (0\text{-}4)$$

où $\mu_i = \gamma_i \hbar \vec{I}_i$; μ_i , γ_i , I_i sont les moment magnétique, facteur gyromagnétique et spin du noyau, S est le spin électronique, et $|\psi(0)|^2$ la probabilité de présence de l'électron sur le noyau.

Pour un électron s , seul extérieur aux couches électroniques pleines, la valeur de $|\psi(0)|^2$ est donnée avec une assez bonne précision par la formule de Fermi-Segré [17] :

Tableau 1

Influence du nombre de charge sur les propriétés physiques. (Dans Si et Ge, on a pris pour m^* la valeur moyenne définie à partir de la densité d'états)

	Si	Ge	$InSb$	$HgTe$
Z	14	32	49 - 51	80 - 52
E_g (eV)	1,16	0,75	0,23	0,01 [x]
Δ (eV)	0,035	0,28	0,9	
m/m^*	3	4,6	70	2500
$S_g = g^* - 2,0023$	- 0,004 [+]	- 0,4	- 53	- 2000

× $HgTe$ est probablement un semi-métal. La valeur indiquée correspond aux "transitions directes" pour $k = 0$ (minimum de la bande de conduction).

\+ des compensations abaissent la valeur de $|g^* - 2|$ dans le silicium.

$$|\psi(0)|^2 = \frac{Z Z_0^2}{\pi a^3 n_0^3}\left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) = \frac{1}{\pi a^3}\frac{Z}{Z_0}\left(\frac{T}{R}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) \qquad (0\text{-}5)$$

où Z_0 est le degré d'ionisation (1 pour l'atome neutre, 2 pour l'atome une fois ionisé; T est l'énergie d'ionisation de l'électron considéré, et R l'énergie d'ionisation pour l'atome d'hydrogène; n_0 est le nombre quantique efficace, défini par $T/R = (Z_0/n_0)^2$; on pose $\sigma = n - n_0$. En général, $d\sigma/dn$

reste petit, et T change peu d'un élément à l'autre d'une même colone du tableau périodique. La densité $|\psi(o)|^2$ varie donc sensiblement comme Z dans l'atome libre. Dans les solides, la tendance sera la même. Les effets de l'interaction hyperfine seront d'autant plus notables que Z sera grand.

Ainsi, la vitesse de relaxation nucléaire par les électrons de conduction et le déplacement de Knight [18] de la résonance nucléaire augmenteront avec Z, à nombre d'électrons égal. Le déplacement Overhauser de la résonance électronique, (qui est, lui, indépendant du nombre d'électrons) augmentera aussi, rendant possible la mesure du déplacement dû à la polarisation naturelle des noyaux.

Nous venons de mentionner des effets du premier ordre de l'interaction hyperfine. Les effets du deuxième ordre prendront aussi une importance accrue. En particulier, dans les métaux et les semiconducteurs, l'interaction indirecte croîtra avec Z et pourra donner un couplage entre noyaux plus intense que le couplage dipolaire. Parmi les corps dans lesquels cet effet a été étudié, nous citerons l'argent ($Z = 47$) [19], le thallium ($Z = 81$) [20] et l'antimoniure d'indium [1].

x x

x

B - STRUCTURE DE BANDES DE InSb

Conformément aux considérations qualitatives précédentes, nous trouvons une bande interdite étroite, des masses effectives faibles, un couplage spin-orbite important et un facteur g élevé [21] .

La structure de bandes est représentée dans la figure 3 au voisinage de $k = 0$, telle qu'elle ressort de nombreuses études expérimentales et théoriques.

Le minimum de la bande de conduction se trouve en $k = 0$ et présente la seule dégénérescence de spin. Les fonctions d'onde y ont un caractère S par rapport aux rotations du groupe tétraédrique *.

En l'absence de couplage spin-orbite, le maximum, en $k = 0$, de la bande de valence (de type p) serait triplement dégénéré, ou sextuplement en comptant le spin. Le couplage spin-orbite abaisse deux des six états (correspondant à $j = 1/2$) de l'énergie $\Delta \approx 0{,}9$ ev. et provoque en l'absence de centre de symétrie un déplacement.

Une importante étude théorique de la structure de bandes, au voisinage de $k = 0$, a été faite par Kane [22] , qui a diagonalisé l'hamiltonien sur les huit états des bandes de valence et de conduction, tenant compte ensuite des autres bandes par un calcul de perturbation. Le facteur g des électrons de conduction, qui nous intéresse particulièrement, a été calculé, et déterminé à l'aide de mesures magnéto-optiques, par Roth

---

* InSb cristallise dans la structure de la blende : chaque espèce forme un réseau cubique à faces centrées, chaque atome est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de l'autre espèce. Il n'y a pas de centre de symétrie.

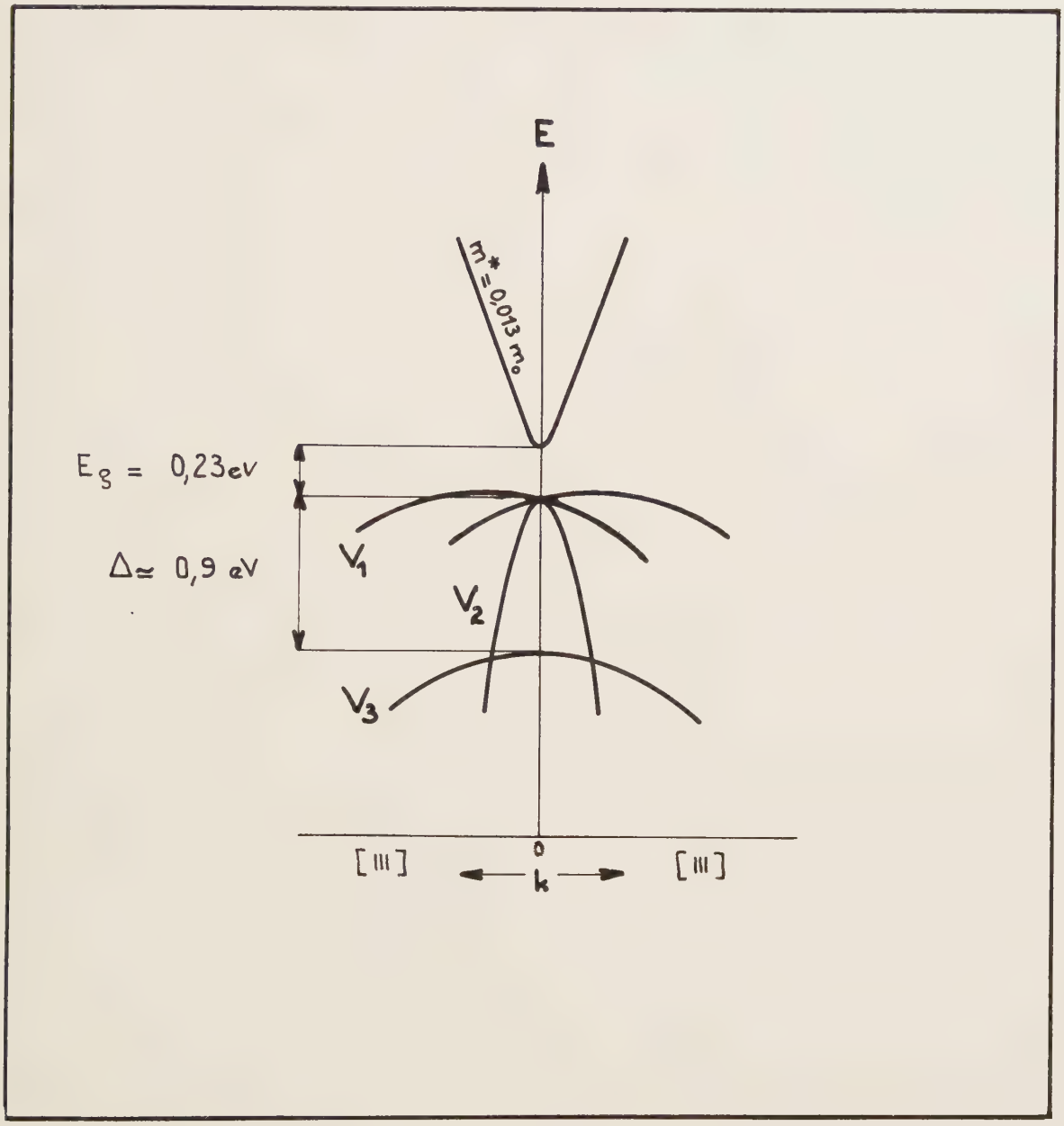


Fig. 3 - STRUCTURE DE BANDE DE InSb. L'échelle n'est pas respectée dans cette représentation.

et al. [8] .

Au minimum de la bande de conduction, la masse et le facteur g effectifs sont isotropes. Leurs valeurs sont :

$$\frac{m}{m^*} = 1 + \left(\frac{1}{Eg+\Delta} + \frac{2}{Eg}\right)\frac{2}{3}\frac{|A|^2}{m} \approx 7 \quad (0\text{-}6)$$

$$\frac{g^*}{2} = 1 + \left(\frac{1}{Eg+\Delta} - \frac{1}{Eg}\right)\frac{2}{3}\frac{|A|^2}{m} \approx -25 \quad (0\text{-}7)$$

On a aussi :

$$\frac{g^*}{2} - 1 = -\left(\frac{m}{m^*} - 1\right)\frac{\Delta}{3Eg+2\Delta} \quad (0\text{-}8)$$

Nous avons désigné par A l'élément de matrice $\langle S|p_x|X\rangle$, X et S étant des fonctions d'onde relatives aux bandes de valence et de conduction.

La théorie indique que les bandes ne sont pas paraboliques; m^* et g^* doivent varier avec l'énergie des électrons dans la bande de conduction, ce qui a été observé. Nous reviendrons sur ce point au chapitre II, à propos du déplacement de Knight, et au chapitre III.

CHAPITRE I

DENSITES ELECTRONIQUES SUR LES NOYAUX

Dans les métaux et les semiconducteurs, on peut mesurer la densité $|\psi(o)|^2$ des électrons de conduction sur les noyaux au moyen de différents effets de l'intéraction hyperfine : déplacement de Knight, relaxation nucléaire, effet Overhauser. Cependant, le déplacement de Knight est fonction de la susceptibilité paramagnétique des électrons, difficile à connaître avec précision et qui peut avoir une contribution orbitale dont il faut tenir compte. La relaxation nucléaire fait intervenir la densité d'états au niveau de Fermi dans un métal, ou le degré de dégénérescence dans un semiconducteur; les résultats doivent être corrigés de la contribution dipolaire à la relaxation, qui est souvent faible, mais en général mal connue. L'effet Overhauser souffre d'aléas analogues.

Bien entendu ce qui est ici inconvénient, peut devenir ailleurs avantage : on sait, par exemple, ce que l'étude du déplacement de Knight dans les métaux supraconducteurs a apporté à notre connaissance du magnétisme orbital.

Le déplacement Overhauser de la résonance électronique de spin détermine, lui, directement la valeur de $|\psi(o)|^2$ à partir de l' hamiltonien d'interaction hyperfine. Les corps où il peut être mesuré sont malheureusement peu nombreux car ils doivent présenter une raie électronique fine, les déplacements étant très faibles.

On observe dans l'antimoniure d'indium de type n à faible concentration électronique, une raie de résonance étroite sur laquelle nous avons pu mesurer le déplacement Overhauser. Nous allons maintenant exposer ces mesures, en commençant par étudier l'hamiltonien d'interaction hyperfine. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, au vu de la valeur de g^* , il ne diffère

pas de façon importante de celui de l'électron libre.

x x

x

A - INTERACTION HYPERFINE

Soit $\mathcal{H}_h$ l'hamiltonien d'interaction hyperfine [23] :

$$\mathcal{H}_h = g\beta\left[\frac{\vec{l}}{r^3} - \frac{\vec{S}}{r^3} + \frac{3\vec{r}\,(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} + \frac{8\pi}{3}\vec{S}\,\delta(\vec{r})\right].\vec{\mu} \qquad \text{(I-1)}$$

où $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$

Ici $\vec{\mu}$, γ , $\vec{I}$ sont les moments magnétique, facteur gyromagnétique et spin du noyau considéré ; et $\vec{l}$, $\vec{r}$, $\vec{S}$ les moment orbital, rayon vecteur et spin de l'électron ; le noyau est pris pour origine des coordonnées, et β est le magnéton de Bohr. Le facteur g est celui de l'électron libre.

$\mathcal{H}_h$ exprime le couplage de l'électron au champ magnétique dû au moment nucléaire, dont le potentiel-vecteur est $\vec{A} = \frac{\vec{\mu}\times\vec{r}}{r^3}$.

Que deviendra l'interaction (I-1) dans le solide ? Doit-on par exemple pour calculer ses effets y remplacer g par g^*, comme il est de règle pour l'interaction Zeeman de spin ?

L'analogie est trompeuse. Elle méconnait la signification physique de g^* , paramètre qui relève du formalisme de la masse effective, et ne peut donc exprimer l'interaction du spin électronique qu'avec des champs lentement variables par rapport aux distances interatomiques.

Le calcul complet a été fait par Yafet [24] , et s'interprète tout à fait simplement si on tient compte de la remarque précédente sur la signification de g^*.

Yafet développe le potentiel-vecteur $\Sigma \vec{A}_i$ des moments nucléaires de l'échantillon en intégrale de Fourier, et sépare les composantes en deux groupes.

Il y a d'une part celles dont le vecteur d'onde q est comparable ou supérieur à q_0 , inverse de la distance interatomique. Elles correspondent à des champs dont la variation spatiale est trop rapide pour que dans l'interaction de l'électron avec eux, l'effet du potentiel périodique se fasse sentir (autrement dit, l'interaction couple des fonctions de Bloch de vecteurs k très différents); on doit donc les traiter en utilisant les paramètres (m, g) de l'électron libre. L'interaction ne présente pas de particularité ; revenant à (I-1) nous avons comme d'habitude un couplage orbital (1er terme), et pour le spin, un couplage dipolaire (2ème et 3ème termes) et un terme de contact (4ème terme). Ce dernier sera prépondérant au bas de la bande de conduction, où la fonction d'onde est construite principalement à partir de fonctions atomiques de type **s** .

Il y a d'autre part les composantes pour lesquelles $q < q_0$. Elles ne présentent donc pas la périodicité du réseau ; aussi n'auront-elles d'intensité notable que pour $q \approx 0$ (Fig.4).

Elles expriment le potentiel-vecteur de l'aimantation moyenne créée dans l'échantillon par les moments nucléaires. A cette aimantation sensiblement constante dans l'espace (champ de Lorentz) nous couplerons celle de l'électron effectif (m^*, g^*). Cependant l'aimantation nucléaire moyenne est

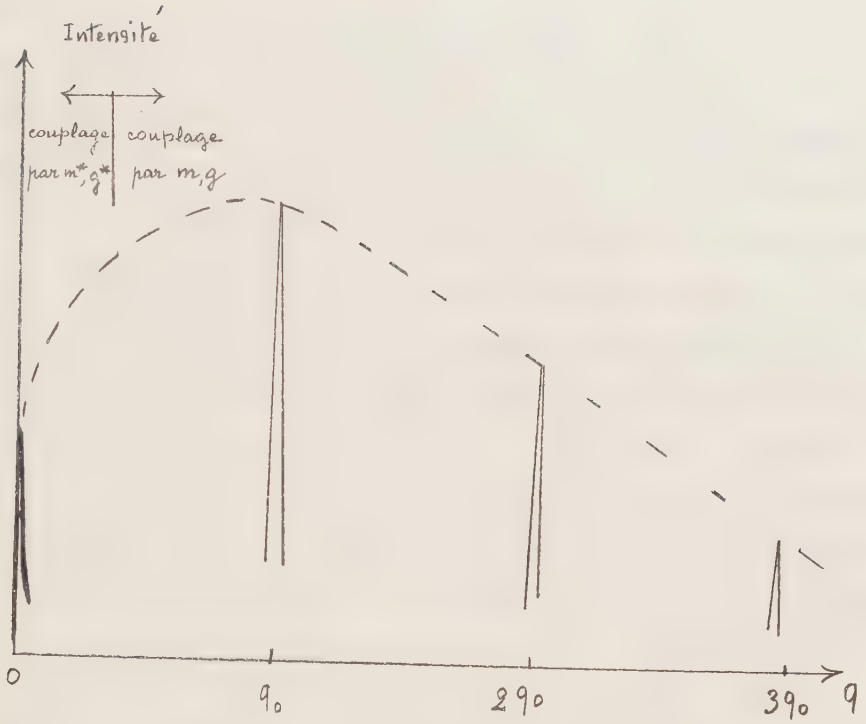


Fig. 4 : Représentation schématique de la transformée de Fourier du potentiel-vecteur créé :

a) par les moments nucléaires d'un réseau périodique ——
b) par un moment nucléaire isolé — — — — —

très petite en l'absence de polarisation nucléaire importante. Quant à l'aimantation de l'électron effectif, elle a deux contributions : le diamagnétisme de Landau et le paramagnétisme de spin : malgré les valeurs élevées de m/m^* et de g^*/g , elle reste petite à cause de la faible concentration d'électrons dans le semiconducteur.*

---

* Rappelons les valeurs des susceptibilités pour les électrons indépendants [25] , dans une bande parabolique :

$$\chi_{dia} = -\frac{2}{3}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \beta^2 \rho(E_F) \quad , \quad \chi_{para} = 2\left(\frac{g^*}{g}\right)^2 \beta^2 \rho(E_F)$$

voir page suivante

On est donc amené à penser que le couplage avec l'électron effectif est négligeable devant l'interaction à courte distance avec l'électron "libre". Justifions cette conclusion en comparant l'interaction des noyaux avec le paramagnétisme effectif, à l'interaction de contact.

L'interaction du champ de Lorentz $h_L \approx 4\pi\ \mu/\Omega$ avec le paramagnétisme effectif est $g^*\beta\ 4\pi\mu/\Omega$. (Nous négligeons l'effet des champs démagnétisants. Quant à l'interaction de contact, elle vaut $(8\pi/3)\ g\beta\mu\ |\psi(0)|^2$. Ici Ω est le volume ($0{,}68\ .\ 10^{-22}$cm^3) de la cellule élémentaire qui contient un ion In et un ion Sb ; $|\psi\ (0)|^2$ est la densité, sur le noyau considéré, de la fonction d'onde électronique, normalisée dans le même volume Ω .

Pour le bas de la bande de conduction, $|\psi\ (0)|^2 \approx 10^{26}$cm^{-3}, d'où le rapport des deux contributions au couplage hyperfin :

$$\left| \frac{3}{2}\ \frac{g^*}{g}\ \frac{1}{\Omega\,|\psi(0)|^2} \right| \approx 5.10^{-3}$$

On voit que l'interaction de contact domine largement, c'est la seule que nous retiendrons dans la suite.

Nous passons maintenant à l'étude du déplacement Overhauser. Le déplacement de Knight et la relaxation causée par l'interaction de contact seront examinés au chapitre II.

Suite : La densité d'états ρ au niveau de Fermi (spin non compris) est donnée par :

$$\rho = \frac{1}{2}\ \frac{m^* k_F}{\pi^2\hbar^2} = \frac{3}{4}\ \frac{n}{E_F} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{2\pi^2\hbar^2}\ m^* n^{1/3}$$

où n est le nombre total d'électrons. Pour $n = 10^{16}$cm^{-3}, $g^* = -50$, $m^* = m/70$, $\beta = 0{,}927.\ 10^{-20}$ erg/gauss, on trouve par exemple :

$$\chi_p \approx 5.10^{-8}$$

REMARQUE : Dans ce qui précède comme dans presque tout ce qui suit, nous traitons notre problème comme celui des électrons de la bande de conduction du cristal intrinsèque. En fait les expériences se font sur des échantillons extrinsèques de type n à 2.10^{14} électrons/cm^3. A cette concentration et vu le grand rayon de l'orbite hydrogénoïde de l'approximation de la masse effective ($a^* \approx 600$ Å), les donneurs, dont la distance moyenne est inférieure à $3\ a^*$ donnent naissance à une bande d'impuretés, suffisamment élargie pour venir recouvrir le bas de la bande de conduction.

Du point de vue de l'interaction hyperfine, peu sensible au comportement de la fonction d'onde à grande distance des noyaux, il n'y a sans doute pas grande différence entre la bande d'impuretés et la bande de conduction.

x x

x

B - LE DEPLACEMENT OVERHAUSER

1 - Principe de la mesure

On a montré ci-dessus que l'hamiltonien d'interaction hyperfine électron-noyau se réduisait pratiquement au terme de contact :

$$\mathcal{H}_c = \frac{8\pi}{3} g\beta \left|\Psi(R)\right|^2 \vec{S}.\vec{\mu} \qquad (1\text{-}2)$$

où le facteur g est celui de l'électron libre. Nous considérons le déplacement de la résonance électronique dû à $\mathcal{H}_c$.

L'hamiltonien de spin électronique est :

$$\hbar\mathcal{H} = g^*\beta \vec{S}.\vec{H} + \frac{8\pi}{3} g\beta \vec{S} \sum_i \left|\Psi(R_i)\right|^2 <\vec{\mu_i}> =$$

$$g^*\beta \vec{S}.(\vec{H} + \frac{8\pi}{3} \frac{g}{g^*} \sum_i \left|\Psi(R_i)\right|^2 <\vec{\mu_i}>) \qquad (1\text{-}3)$$

La sommation s'étend aux différentes espèces nucléaires i . L'électron "voit" un champ magnétique h_i causé par l'aimantation de chacune d'entre elles :

$$\vec{h_i} = \frac{8\pi}{3} \frac{g}{g^*} \left|\Psi(R_i)\right|^2 <\vec{\mu_i}> \qquad (1\text{-}4)$$

où $<\mu_i> = \hbar c_i \gamma_i <I_i>$ est le moment magnétique moyen de l'espèce i , d'abondance isotopique c_i , dans la cellule élémentaire (Tableau 2).

La formule (1-4) s'écrit encore :

$$\vec{h_i} = \frac{8\pi}{3} \frac{g}{g^*} \left|\Psi(R_i)\right|^2 \Omega \times <\mu_i> \frac{1}{\Omega} \qquad (1\text{-}5)$$

Tableau 2 - Constantes nucléaires et deuxième moment des raies de résonance.

Noyau	Abondance isotopique %	Spin	Facteur gyromagnétique	$\sqrt{\Delta\omega^2}$ (rad./sec.)
^{115}In	95,84	9/2	$+ 5,86.10^3$	29.10^3
^{113}In	4,16	9/2	$+ 5,84.10^3$	
^{121}Sb	57,25	5/2	$+ 6.40.10^3$	51.10^3
^{123}Sb	42,75	7/2	$+ 3,47.10^3$	28.10^3

Dans (1-5) $|\psi(R_i)|^2\,\Omega$ est la densité au noyau i de la fonction d'onde normalisée maintenant sur le volume unité : c'est un nombre sans dimension, qui vaut quelques milliers dans In Sb; $\langle\mu_i\rangle/\Omega$ est l'aimantation (moment magnétique par unité de volume)de l'espèce i .

D'après (1-4) ou (1-5), une aimantation nucléaire $\langle\mu_{iz}\rangle/\Omega$ dans la direction du champ magnétique principal (orienté selon l'axe des z) déplace la résonance électronique de la quantité h_{iz} . C'est le déplacement Overhauser.

Inversement, la destruction de $\langle\mu_{iz}\rangle$ par saturation de la résonance nucléaire déplace la r.e.s. de $-h_{iz}$. Si on connait la valeur initiale de $\langle\mu_{iz}\rangle$, la mesure du déplacement détermine $|\psi(R_i)|^2$. Tel est le principe de la mesure des $|\psi(R_i)|^2$. Voyons-en maintenant certaines caractéristiques.

1 - a) Séparation des déplacements dus aux différentes espèces nucléaires

La détermination séparée des $|\psi(R_i)|^2$ nécessite qu'on

puisse faire varier indépendamment les aimantations des différentes espèces nucléaires, et donc qu'on puisse saturer séparément les différentes raies de résonance nucléaire dans le champ H_o correspondant à la r.e.s. : $H_o = \omega / g^* \beta$. Si on observe la r.e.s. à une fréquence $\omega/2\pi$ dans la bande des 3cm, la valeur de H_o est I30 gauss; pour la bande des 8mm, elle est de 500 gauss. Comme les facteurs gyromagnétiques des différents noyaux sont relativement proches et les largeurs de raie assez grandes (tableau 2), on peut craindre que la saturation d'une résonance n'entraine celle des autres en un temps suffisamment court pour empêcher la mesure individuelle des différents déplacements. De fait, nous montrons dans l'appendice de ce chapitre que la saturation individuelle est impossible dans un champ de I30 gauss. Par contre, les résonances sont bien séparées à 500 gauss. Aussi avons-nous opéré dans ce champ, la r.e.s. étant donc observée dans la bande des 8mm.

1 - b) Ordre de grandeur des déplacements

Comme il a été dit dans l'introduction, l'effet Overhauser n'a pu être obtenu dans InSb ; la polarisation nucléaire obtenue par le chauffage de l'énergie cinétique [11] des électrons est inhomogène[1] et ne peut être utilisée ici. Nous en sommes donc réduits à utiliser la polarisation naturelle des noyaux. La formule (2-4) donne, pour les aimantations correspondant à 4,2° K et 500 gauss, des déplacements de l'ordre de 5.10^{-3} gauss, à la limite de nos possibilités d'observation. Profitant des longs temps de relaxation nucléaire (plusieurs heures), on polarisera avant la mesure les noyaux dans un champ de 10^4 gauss, le déplacement atteignant alors 100.10^{-3} gauss environ.

---

1 - voir chapitre III.

1 - c) Effets quadrupolaires

L'existence de moments quadrupolaires nucléaires importants pourrait être une cause d'erreur systématique dans la mesure des $|\psi(R_i)|^2$. En effet, les niveaux d'énergie des noyaux situés dans les régions imparfaites du cristal sont déplacés par l'interaction quadrupolaire; si le déplacement est assez important, l'irradiation à la fréquence de résonance ne sature parmi ces noyaux que ceux qui se trouvent dans les états $m_z = \pm 1/2$, puisque seule la transition $1/2 \leftrightarrow -1/2$ n'est pas perturbée, au premier ordre, par l'interaction quadrupolaire. (Dans InSb, les effets quadrupolaires du second ordre sont en général négligeables). Dans ces conditions, le déplacement Overhauser, comme la saturation, sera partiel et inhomogène dans l'échantillon.

Rhoderick [2] a mesuré dans un monocristal l'intensité absolue de la résonance de ^{115}In, et l'a trouvée égale à 0,8 ± 0,1 de la valeur calculée. Ce résultat indique l'existence d'effets quadrupolaires. Cependant nous ne pensons pas qu'ils soient importants dans notre cas, pour les raisons suivantes :
- les régions imparfaites du cristal contribuent vraisemblablement peu à la résonance électronique, qui s'élargit beaucoup en présence de déformations. (Nous avons observé cet effet sur un échantillon que nous avions refroidi alors qu'il était collé par une couche de graisse silicone au fond en laiton de la cavité de mesure, la différence des coefficients de dilatation donnant naissance à des contraintes).
- un déplacement Overhauser inhomogène se traduirait par une résonance électronique élargie, ce que nous n'avons pas observé.

2 - Conditions expérimentales

L'échantillon est un monocristal de type n, dont les dimensions sont 2 x 3 x 0,2mm. Il est extrait d'un lingot polycristallin Ohio Semiconductors. Le nombre de porteurs indiqué par

le fournisseur est $2.10^{14} cm^{-3}$; la raie de résonance électronique que nous considérons plus en détail au chapitre III, est de forme lorentzienne et sa largeur (pic à pic de la dérivée) est de 1,8 gauss dans un champ H_0 de 500 gauss; le facteur g a pour valeur $g^* = - 51,0$ à la température de 4,2° K .

Les temps de relaxation nucléaire ont été mesurés sur un échantillon issu du même lingot, et seront discutés au chapitre II.

La mesure du déplacement se fait de la manière suivante : après avoir polarisé les noyaux en champ élevé (9320 gauss), on amène le champ à la valeur (500 gauss) de la r.e.s. et l'on se place au centre de la raie dont on observe la dérivée sur un enregistreur. Par saturation d'une résonance nucléaire, on détruit le déplacement Overhauser correspondant, ce qui déplace la r.e.s.; la position de la plume de l'enregistreur varie en conséquence. (Fig.5).

On détermine la valeur du déplacement en compensant son effet par celui d'un courant continu, envoyé dans des bobines de champ préalablement étalonnées à l'aide d'une sonde à résonance de protons.

La précision atteinte est de cinq à dix pour cent. Elle est limitée par le rapport signal sur bruit du spectromètre de résonance électronique.

Spectromètre

Une bonne sensibilité est obtenue par l'emploi d'un spectromètre du type superhétérodyne. L'échantillon de InSb, dont la résistivité à basse température est de l'ordre de l'ohm-cm, abaisse à 1000 environ le Q de la cavité de mesure; celle-ci devient alors difficile à repèrer à cause des réflexions parasites dans le bras de mesure, long de 1 mètre environ. Il s'est avèré très commode d'utiliser une cavité réglable en fréquence, dont le dessin est donné Fig.6. La cavité, rectangulaire, résonne sur le mode TE 104. Elle est fendue pour permettre le passage du champ

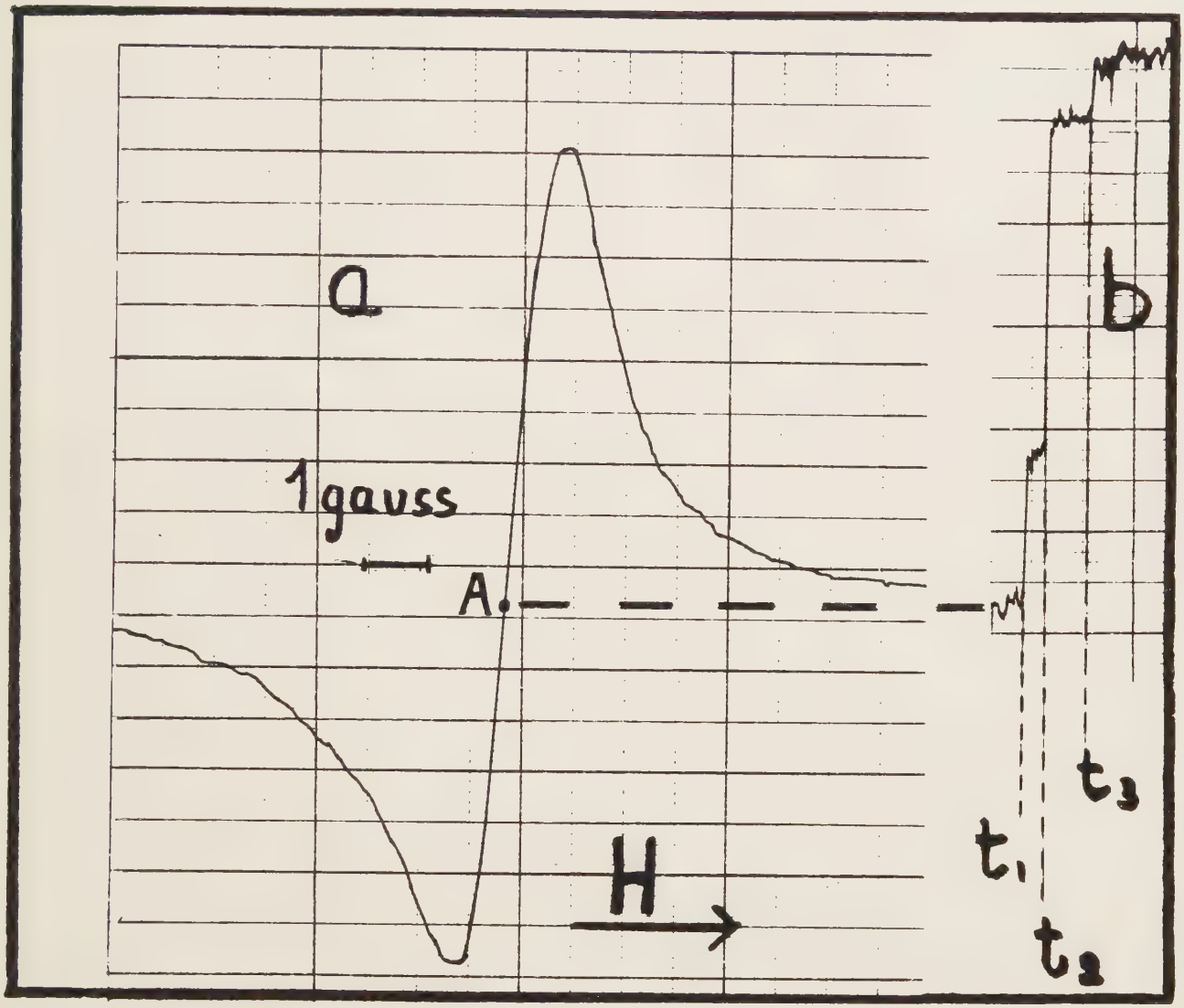
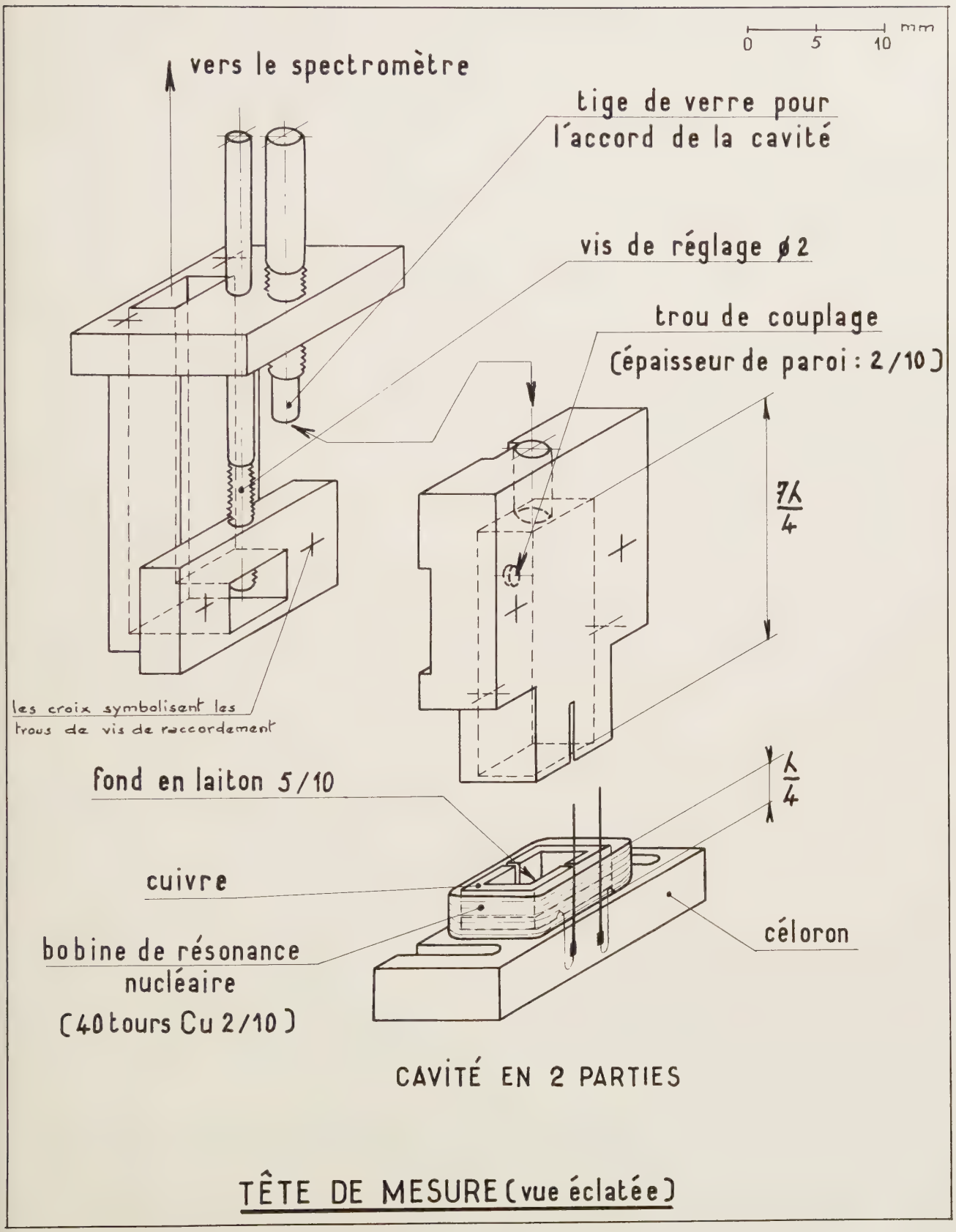


Fig. 5 - MESURE DES DEPLACEMENTS OVERHAUSER.
a) Dérivée de la résonance électronique. H = 500 gauss. b) On donne au champ la valeur correspondant au point A. Aux temps t_1, t_2, t_3 successifs, on détruit respectivement les aimantations des noyaux ^{121}Sb, In, ^{123}Sb, par un champ oscillant à leur fréquence de Larmor. Les déplacements de la raie de résonance électronique changent le niveau sur l'enregistreur. Le gain en b) est dix fois supérieur au gain en a).



TÊTE DE MESURE (vue éclatée)

Fig. 6

radiofréquence saturant les noyaux (quelques dizaines de milligauss), qui est produit par une bobine extérieure. L'échantillon est posé à plat sur le fond de la cavité.

Le champ magnétique est modulé à la fréquence de 318 Hz. On enregistre le signal après détection cohérente ("lock-in").

3 - Mesure de $|\psi(R\,In)|^2$

La nécessité de connaître exactement la valeur de l'aimantation nucléaire nous conduit à opérer à la température constante de 4,2°K. Nous polarisons les noyaux pendant 24 heures dans un champ magnétique élevé (9320 gauss) pour lequel le temps de relaxation T_1 de In est de 4,2 heures * ; l'aimantation obtenue est donc très proche de la valeur d'équilibre, indépendamment de l'erreur qui affecte la mesure de T_1. Le champ est ensuite abaissé à la valeur correspondant à la r.e.s., environ 500 gauss, pour lequel T_{1In} = 1,3 heures. La préparation de la mesure se fait en 2 minutes; pendant ce temps , l'aimantation décroit de 2 %.

Le déplacement Overhauser observé est négatif, correspondant à un facteur g^* négatif[7].Sa valeur, pour l'aimantation d'équilibre de In dans le champ de 9320 gauss, T = 4,2°K, est, d'après nos trois meilleures mesures :

$$h_{In} = - 156 \pm 15 \text{ milligauss}$$

L'équation (1-4) où nous portons les valeurs de

$$\langle \mu_{In} \rangle = \gamma^2 \hbar^2 I (I+1) H/3kT = 5,06 \times 10^{-27} \text{ erg/gauss}$$

---

* Le facteur gyromagnétique de l'isotope peu abondant ^{113}In est très proche de celui de ^{115}In (tableau 2), de telle sorte que les raies de résonance se recouvrent même en champ élevé. Nous considèrerons donc l'ensemble des deux isotopes de l'indium comme formant une espèce unique, dénotée In.

et de g^* à la température de l'expérience ($g^* = -5I,0$), donne alors :

$$|\Psi(R_{In})|^2 = (9,40 \pm I) \times 10^{25}\ cm^{-3} \qquad (1\text{-}6)$$

ou

$$|\Psi(R_{In})|^2 \Omega = 6,38 \cdot 10^3 \qquad (1\text{-}7)$$

4 - Mesure du rapport $|\psi(R_{Sb})|^2 / |\psi(R_{In})|^2$

La détermination de $|\psi(R_{Sb})|^2$ pourrait se faire de la même manière que celle de $|\Psi(R_{In})|^2$; lors des mesures de h_{In}, nous avons d'ailleurs observé également le déplacement Overhauser correspondant à ^{121}Sb. Cependant, 24 heures ne suffisent pas pour polariser complètement cet isotope dont le temps de relaxation, connu de façon peu précise, est de l'ordre de dix heures. La correction nécessaire serait donc entachée d'erreur. D'autre part, la valeur du déplacement est plus faible, et donc la mesure moins bonne, que pour In. Le cas de ^{123}Sb est encore plus défavorable.

Aussi avons-nous préféré employer une autre méthode plus aisée et plus rapide, qui a en outre l'avantage de ne nécessiter aucune mesure absolue. Elle consiste à mesurer les valeurs relatives des déplacements Overhauser de In et Sb, dans des conditions où le rapport de leurs aimantations est exactement connu.

Nous commençons par polariser, comme précédemment, les noyaux en champ élevé. Puis, nous amenons le champ à une valeur assez basse (50 gauss) pour que les différentes espèces de spin se "mélangent", ce qui conduit à l'établissement d'une température de spin unique parmi les trois espèces. Les aimantations sont alors exactement proportionnelles à $c_i \gamma_i^2 I (I+1)$ (c_i est la concentration isotopique); le rapport des $|\psi(R)|^2$ peut donc être déduit des déplacements Overhauser de In et ^{121}Sb. La comparaison

des déplacements de ^{121}Sb et ^{123}Sb nous permet de contrôler que le mélange en bas champ s'est correctement effectué (Fig.5).

Comme la valeur relative des polarisations intervient seule, il nous est possible d'abaisser, pendant la période de polarisation, la température de 4,2 à 1,5°K, ce qui conduit à des polarisations supérieures, les temps de relaxation nucléaires dépendant peu de la température. D'autre part, nous accélérons la polarisation de ^{121}Sb et ^{123}Sb en mélangeant leurs spins et ceux de In en champ bas, toutes les deux heures par exemple. Nous obtenons ainsi en cinq heures seulement, l'aimantation correspondant à une température de 4°K.

Le rapport des déplacements est mesuré directement sur les enregistrements. Nous trouvons :

$$h_{^{121}Sb} / h_{In} = 0,4I \pm 0,02$$

L'équation (1-4) donne alors le rapport $r = |\psi(R_{Sb})|^2 / |\psi(R_{In})|^2$:

$$r = \frac{[c\,\gamma^2 I(I+1)]_{In}}{[c\,\gamma^2 I(I+1)]_{^{121}Sb}} \times \frac{h_{^{121}Sb}}{h_{In}} = 4,14 \quad \frac{h_{^{121}Sb}}{h_{In}}$$

Soit :

$$r = 1,70 \pm 0,1 \qquad (1\text{-}8)$$

Cette valeur est légèrement supérieure à celle déduite par Clark et Feher [11] de leurs expériences de polarisation par électrons chauds : $r = 1,35 \pm 0,1$.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS

Comparant les densités électroniques dans le solide et dans les atomes, nous tenterons d'abord d'écrire la fonction d'onde des électrons du bas de la bande de conduction. Nous discuterons ensuite celle-ci du point de vue de la liaison chimique dans le composé.

1 - La fonction d'onde

En $k = 0$, la fonction d'onde de la bande de conduction a la symétrie de l'onde S, dans les rotations du groupe tétraédrique. A l'approximation des liaisons fortes, pour un semiconducteur simple, tel que le germanium, elle est alors une combinaison antisymétrique des fonctions atomiques ϕ_s des différents atomes [26]. Considérons 2 atomes voisins, 1 et 2; leur contribution à la fonction d'onde est :

$$\Psi = \phi_{s1} - \phi_{s2}$$

Dans InSb, semiconducteur composé dans lequel les atomes premiers voisins sont différents, nous supposerons que la fonction de bas de bande est formée à partir des fonctions atomiques 5s de In et Sb, en proportions inégales :

$$\Psi = A\left(\alpha\,\phi_{5s\,In} - \sqrt{1-\alpha^2}\;\phi_{5s\,Sb}\right) \qquad (1\text{-}9)$$

Le coefficient A normalise ψ dans la cellule élémentaire; la quantité dont il s'écarte de l'unité donne une indication de l'erreur commise dans la description de la fonction d'onde sous la forme simple (1-9). Les quantités α^2 et $1 - \alpha^2$ expriment les contributions des deux ions à la fonction d'onde ; on peut considérer qu'elles définissent une distribution de l'électron entre les deux ions.

Nous obtenons pour z , compte tenu de ce que la valeur d'une fonction atomique ϕ_{5s} centrée sur un noyau donné est très supérieure, sur ce noyau, à la valeur des fonctions centrées sur d'autres noyaux :

$$z = \frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \quad \frac{|\phi(0)|^2_{5sSb}}{|\phi(0)|^2_{5sIn}} \qquad (1\text{-}10)$$

La valeur, sur le noyau, des fonctions d'ondes atomiques est estimée [1] à :

$$\begin{aligned} |\phi(0)|^2_{5sSb} &= 24.10^{25}\ cm^{-3} \\ |\phi(0)|^2_{5sIn} &= 16.10^{25}\ cm^{-3} \end{aligned} \qquad (1\text{-}11)$$

A partir des relations (1-6) à (1-11), nous obtenons :

$$\alpha^2 = 0,47 \text{ et } A^2 = 1,25 \qquad (1\text{-}12)$$

<u>La valeur de α^2 , proche de 0,5, indique que l'électron se répartit presque également entre les ions In et Sb.</u>

Il nous faut souligner que la valeur calculée pour α^2 dépend étroitement du rapport des valeurs retenues pour les fonctions atomiques $|\phi(0)|^2_{5s}$. Celles citées plus haut ont été obtenues : pour In à partir de la structure hyperfine mesurée de In^{++} et comparaison avec l'argent; pour Sb, en extrapolant à partir de In à l'aide de la formule de Fermi-Segré. Récemment, des tables de fonctions atomiques et d'énergies, obtenues par une méthode de champ self consistant, ont été publiées [27] . On sait qu'on obtient en général de bien meilleurs résultats pour l'énergie que pour les fonctions d'onde; de fait les valeurs de $|\phi(0)|^2_{5s}$ sont très différentes de celles citées plus haut qui, extrapolées de données expérimentales relatives à des configurations proches, sont probablement meilleures. On trouve ici : $11,3.10^{25} cm^{-3}$ pour Sb et

$7{,}50.10^{25}\,cm^{-3}$ pour In. Remarquons cependant que le rapport de ces deux valeurs est, à mieux que 1 %, égal à celui donné par la détermination précédente.

2 - La liaison chimique

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'estimation théorique de la fonction d'onde Ψ du bas de bande de conduction pour InSb. Ce problème est intimement lié à celui de la bande de valence. En effet, le potentiel auquel est soumis l'électron de conduction dépend de la charge des ions In et Sb, et donc de la répartition des électrons de valence entre ces ions. Une fois ce potentiel déterminé, il deviendrait possible de calculer ψ .

Les renseignements dont nous disposons sur la bande de valence sont en général exprimés sous la forme d'une charge effective. Nous allons rappeler cette notion, en relation avec la liaison chimique; puis nous en présenterons des déterminations expérimentales. Nous discuterons enfin sommairement nos résultats, en fonction de la liaison chimique neutre.

a) Les configurations électroniques sont $5s^2\ 5p$ pour In et $5s^2\ 5p^3$ pour Sb; les états de la bande de valence sont construits à partir des états atomiques 5s et 5p des deux atomes. Il y a 8 électrons de valence par cellule élémentaire contenant 1 ion In et 1 ion Sb.

Les contributions des fonctions atomiques de In et Sb à la construction d'une fonction d'onde de la bande de valence déterminent une répartition spatiale de charge, qui peut varier suivant la fonction considérée. En sommant la répartition sur tous les états de la bande de valence, une fois ajoutée la charge des coeurs ioniques, on obtient sur les 2 ions des charges opposées que nous désignerons par $\pm e^*$, charge effective statique. Ce concept est assez grossier puisqu'il représente une moyenne sur la bande de valence; il n'est pas parfaitement

défini puisque la valeur de e^* dépend du choix de la frontière entre les deux ions.

La charge effective statique peut servir à caractériser la liaison chimique. Si nous supposons la liaison "covalente", les configurations étant In^- $5s^2$ $5p^2$, Sb^+ $5s^2$ $5p^2$, on aura $e^* = -1$. Dans l'hypothèse de la liaison ionique, (In^{3+} , Sb^{3-} $5s^2$ $5p^6$) on trouve $e^* = +3$. Il est peu probable que ces modèles représentent bien le solide. Au contraire, Slater et Coster [28] suggèrent que la liaison dans les semiconducteurs III-V pourrait être voisine de la liaison neutre (In^0 $5s^2$ $5p$, Sb^0 $5s^2$ $5p^3$); on aurait alors $e^* = 0$.

b) Des valeurs de charge effective sont fournies par diverses expériences. Elles sont en général, soit imprécises, soit ambigües.

Parmi les propriétés qu'on peut relier indirectement à la charge effective, nous citerons [29] : la structure cristalline, qui est la même que celle des semiconducteurs simples, ce qui suggère des effets ioniques peu importants; la facilité du clivage suivant les plans séparant les deux types d'ions; la valeur de la séparation Δ des bandes de valence due au couplage spin-orbite, qu'on peut considérer comme une moyenne pondérée des couplages spin-orbite des deux atomes composants, enfin, l'électronégativité des atomes. Toutes ces propriétés suggèrent qualitativement un couplage proche du couplage neutre.

Considérons maintenant les propriétés optiques (infrarouge). Si les ions présentent une charge non nulle, on observera une absorption résonnante à la fréquence fondamentale des phonons optiques; la forme de cette absorption, et la différence des constantes diélectriques pour les fréquences nulle et infinie peuvent être reliées à la valeur absolue d'une charge effective, que nous désignerons par e_0 . Nous sommes ici en présence de deux difficultés.

D'une part, il y a discussion sur l'interprétation des mesures. Si on utilise une formule due à Szigetti [30] , on

trouve [31] $e_o = 0,42$. Mais, suivant certains auteurs [32], cette formule n'est pas valable pour les composés III-V, et l'interprétation correcte des mêmes mesures conduit à $e_o = 2,7$.

D'autre part, e_o n'est pas directement comparable à $|e^*|$. En effet, alors que e^* est une charge effective statique, la détermination de e_o met en jeu les vibrations des ions : à la charge statique s'ajoute alors la charge induite par la polarisation des ions, qui peut être prédominante.

La mobilité à température élevée des électrons due aux phonons optiques, donne aussi lieu à la détermination d'une charge effective, qu'on peut relier à e_o.

Enfin, on peut obtenir une détermination directe de e^* en mesurant la densité électronique par les rayons X. La mesure est difficile puisqu'on observe la densité provenant de la cinquantaine d'électrons qui entoure chaque ion, et qu'on veut déterminer la densité à mieux que l'unité. D'autre part, la densité ne s'annulle pas entre les deux ions, ce qui rend délicate l'interprétation, comme nous l'avons remarqué précédemment.

Des mesures récentes [33] donnent néanmoins : $e^* = 0,45$, correspondant à la présence de 3,45 électrons sur In, et 4,55 sur Sb. La liaison chimique serait donc intermédiaire entre la liaison neutre et la liaison covalente.

c) Les considérations précédentes montrent à quel point la notion de charge effective est d'interprétation délicate. Au contraire, notre paramètre α^2 définit sans ambiguité la répartition, entre les deux ions, de l'électron de conduction de bas de bande, et on peut penser que la comparaison de la valeur de α^2 aux prévisions d'un modèle de la bande de valence donnerait sur cette dernière d'appréciables renseignements.

Faute d'estimations théoriques, nous nous bornons ici à des considérations qualitatives.

Les états de bandes de valence et de conduction sont construits à partir d'orbitales respectivement liantes et antiliantes formées avec les fonctions 5s et5p de In et Sb.

Dans l'hypothèse du couplage neutre, les fonctions de In et Sb contribuent proportionnellement aux nombres 3 et 5 dans la bande de valence, et suivant le rapport inverse 5 à 3 dans la bande de conduction. Nous pouvons imaginer que, depuis le bas de la bande de valence jusqu'au haut de la bande de conduction, les contributions de In et Sb passent progressivement de 3 : 5 à 5 : 3, et sont égales au bas de la bande de conduction, en accord avec notre valeur de φ^2. On peut encore remarquer que si la liaison est neutre, le potentiel vu par l'électron de conduction sera très faible en dehors des coeurs ioniques, ce qui suggère encore une distribution égale.

Nos mesures semblent ainsi pouvoir s'accorder avec la liaison neutre. Cependant, il nous est impossible de dire quel serait l'effet sur φ^2 d'une charge effective non nulle ; aussi arrêterons-nous ici la discussion.

x x

x

APPENDICE : MELANGE ENTRE LES SPINS NUCLEAIRES DANS InSb

Les couplages (du type dipolaire, ou par échange indirect..) entre spins d'espèces différentes, peuvent provoquer des échanges d'énergie entre les espèces par renversements mutuels de spins voisins. Ce "mélange" ne peut se produire que pour des raies de résonance dont les fréquences et largeurs sont telles que l'énergie totale (Zeeman plus dipôle-dipôle) soit conservée dans le processus. La vitesse de mélange dépendra donc fortement du degré de recouvrement des raies, et par conséquent de la valeur du champ magnétique, ainsi que des formes et des largeurs de raie [34-36].

Le mélange par renversement mutuel des spins (nous entendons par là une transition $\Delta m = \pm 1, \Delta m' = \mp 1$ causée par un opérateur $I_{\pm} I'_{\mp}$) est possible entre In et ^{121}Sb parce que, leurs fréquences de résonance étant voisines, les raies se recouvrent partiellement. Pour ^{123}Sb, dont la fréquence de résonance est sensiblement moitié de celle de ^{121}Sb (tableau 2) le mélange se fait par renversement simultané de deux spins ^{123}Sb et un spin ^{121}Sb, ainsi que cela se passe pour ^{19}F et ^{7}Li dans le fluorure de lithium.

Estimation théorique des temps de mélange

Provotorov [36] a donné une formule pour le temps de mélange. Cependant l'application numérique conduirait à des calculs pénibles que ne justifierait pas l'emploi que nous souhaitons faire de ces résultats : confirmer en ordre de grandeur, nos mesures approximatives et partielles mais suffisantes pour notre objet, des temps de mélange. Aussi nous contenterons-nous de formules approchées telles que celles utilisées par Pershan [35].

Le temps de mélange entre ^{123}Sb et ^{121}Sb serait alors :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_2} \frac{\Delta\omega^2\,{}^{123}Sb}{\omega^2\,{}^{123}Sb} \exp.-\frac{1}{2} \frac{(\omega_{^{121}Sb} - 2\omega_{^{123}Sb})^2}{\delta^2_{^{121}Sb} + 2\delta^2_{^{123}Sb}} \qquad (1\text{-A1})$$

Pour In et ^{121}Sb, on aurait :

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{T_2} \exp -\frac{1}{2} \frac{(\omega_{In} - \omega_{^{121}Sb})^2}{\delta^2_{In} + \delta^2_{^{121}Sb}} \qquad (1\text{-A2})$$

Dans ces expressions, $1/T_2$ est une largeur de raie moyenne. Les δ^2 sont de l'ordre des deuxièmes moments $\Delta\omega^2$ des raies de résonance (Tableau 2) et pourraient leur être inférieurs de 25 à 50 % [35] . Si le couplage entre spins est dû en partie à l'interaction indirecte scalaire, il peut aussi avoir des contributions dipolaires et pseudo-dipolaires qui conduiraient à une anisotropie des δ^2 .

Les formules ci-dessus expriment le recouvrement de fonctions gaussiennes : leur principal défaut réside dans l'imprécision avec laquelle les largeurs - δ - de celles-ci sont connues, rendant possible des erreurs considérables dans l'estimation de τ et τ'. Par contre, ces formules font clairement ressortir la dépendance des temps de mélange en fonction de la largeur de raie et du champ magnétique.

Dans le tableau 3, nous présentons les valeurs de τ et τ' obtenues à partir de (1-A1) et (1-A2). Nous donnons deux valeurs, correspondant respectivement à $\delta^2 = \Delta\omega^2$ et $\delta^2 = 0{,}7\,\Delta\omega^2$.

On voit que, à 130 gauss, les temps de mélange prédits sont beaucoup trop courts pour permettre la mesure séparée des déplacements, et on peut penser qu'il en sera de même des temps réels. Par contre, à 500 gauss, le mélange ne sera pas à craindre pour ^{123}Sb; pour ^{121}Sb, nous sommes dans la zone où le temps de mélange dépend fortement du choix de la largeur δ ; aussi

est-il impossible de dire à priori si la mesure séparée du déplacement sera réalisable.

Tableau 3

H_0 (gauss)	$\tau(^{121}Sb - ^{123}Sb)$ sec.		$\tau'(In-^{121}Sb)$ sec.	
$\delta^2/\Delta\omega^2$	1	0,7	1	0,7
130	0,5	0,7	2.10^{-3}	3.10^{-3}
500	10^5	5.10^6	36	3500

Etude du temps de mélange par le déplacement Overhauser

Dans l'observation du déplacement Overhauser à 130 gauss [7] l'irradiation, après polarisation des noyaux, à l'une quelconque des fréquences de résonance des trois espèces de spin produit le même déplacement de la r.e.s. et une irradiation ultérieure à la même ou à une autre des trois fréquences ne provoque aucun déplacement supplémentaire. Ceci montre que la première irradiation a saturé les trois espèces. [Lors de l'irradiation à la fréquence de ^{123}Sb, on prend soin d'utiliser un filtre de fréquence, de façon à exclure la possibilité que l'harmonique deux (peut-êtte produit en faible proportion par le générateur), ne sature directement la résonance de ^{121}Sb].

Dans ces expériences, quand on opère avec un champ saturant suffisamment fort, on observe que le déplacement de la r.e.s. se fait en un temps qui n'excède pas celui de la constante de temps du spectromètre, soit environ 0,3 seconde. Ce temps constitue donc une limite supérieure du temps de mélange ; il n'y a pas contradiction avec l'estimation théorique (Tableau 3).

A 500 gauss, les temps de mélange sont plus longs. Comme il a été dit, nous ne les avons étudiés que pour les besoins de la mesure des $|\psi(R)|^2$; nous n'avons pas tenté de les déterminer avec précision.

Nous avons tout d'abord contrôlé qu'aucun des temps de mélange n'était très court : en irradiant successivement aux trois fréquences de résonance nucléaire, on observe trois déplacements de la r.e.s., les irradiations ultérieures étant sans effet.

Dans une deuxième expérience, les noyaux étant polarisés, on sature ^{121}Sb, ce qui crée un déplacement immédiat de la r.e.s. On laisse alors en place le champ saturant, de façon que la température des ^{121}Sb reste infinie. Les spins In vont alors se saturer progressivement par mélange thermique avec les ^{121}Sb, et on verra la r.e.s. se déplacer avec la constante de temps τ' du mélange, qu'on pourra ainsi mesurer.

En fait, τ' est si grand que la relaxation spin-réseau (T_1 = 1,3 heure) joue durant l'expérience. Nous estimons que τ' est de l'ordre de 45 minutes; notons que cette valeur est intérieure à l'énorme fourchette (36 à 3500 sec.) du tableau 3, ce qui est satisfaisant.

Nous n'avons pas cherché à mesurer τ , temps de mélange entre ^{123}Sb et ^{121}Sb, qui, d'après le tableau 3, est extrêmement long. Le temps de mélange entre ^{123}Sb et In serait plus long encore.

Pour terminer, nous soulignerons que la mesure des $|\psi(R)|^2$ à 500 gauss est faite dans des conditions telles que le mélange (une fois admis qu'il n'est pas extrêmement rapide) ne serait pas une source d'erreur importante.

En effet, le déplacement relatif à In est mesuré après que les noyaux aient été polarisés en champ élevé pendant 24 heures; ce temps est supérieur aux temps de relaxation de ^{121}Sb et In, si bien que les températures de spin de ces deux espèces sont alors très voisines (^{123}Sb peut être négligé, sa

"capacité thermique" étant faible). Le calcul montre que le mélange augmenterait de 3 % seulement la température de In.

Quant à la mesure relative des déplacements de In et de ^{121}Sb, elle se fait avec pour condition initiale l'égalité des températures de spin de ces deux espèces. Le mélange est alors sans effet. Lors de la mesure, le temps qui s'écoule entre les saturations successives des deux espèces est si court (une dizaine de secondes) qu'aucun effet de mélange ne pourrait alors se manifester.

CHAPITRE II

INTERACTION HYPERFINE ET RESONANCE NUCLEAIRE

Le déplacement Overhauser de la r.e.s., le déplacement de Knight de la résonance nucléaire, la relaxation des noyaux par les électrons de conduction et la polarisation nucléaire, par effet Overhauser ou par chauffage de l'énergie cinétique des électrons, résultent du traitement au premier ordre de l'intéraction hyperfine.

Nous ne reviendrons pas sur le déplacement Overhauser, traité au chapitre précédent ; les effets dus au chauffage seront considérés au chapitre III.

Nous examinerons ici les autres effets du premier ordre. Après le calcul du déplacement de Knight, nous étudierons l'effet Overhauser et la relaxation nucléaire. Nous montrerons que les vitesses de relaxation observées ne peuvent pas s'expliquer par l'interaction avec les électrons de conduction. Nous les attribuerons à des centres paramagnétiques fixes, la diffusion entre spins nucléaires se faisant grâce à l'interaction indirecte, effet du second ordre de l'intéraction hyperfine.

x x

x

A - LES EFFETS DU PREMIER ORDRE

1 - Les électrons en présence de champ magnétique

Les effets d'un champ magnétique sont particulièrement importants pour les électrons de InSb, à cause de leur faible masse effective. Qualitativement identiques à ceux que l'on pourrait observer dans d'autres semiconducteurs, ils se manifestent dans InSb pour des champs plus faibles et sont donc plus facilement accessibles.

Un permier effet est la "relocalisation" des électrons extrinsèques autour de leurs centres donneurs. Nous avons dit plus haut que les électrons étaient délocalisés par suite du recouvrement des fonctions d'onde relatives aux différents centres donneurs. En présence de champ magnétique, ces fonctions sont modifiées: on montre qu'elles se resserrent autour de l'ion donneur [37] . Le recouvrement entre donneurs voisins s'en trouve diminué; la bande d'impuretés se sépare de la bande de conduction, et sa mobilité décroit [38] . On aura une idée de l'ordre de grandeur des champs nécessaires à la modification de la fonction d'onde en comparant l'énergie d'ionisation d'un donneur isolé : $E_i = m^* 4/2\ \mathcal{E}^2\ \hbar^2$ à l'énergie cyclotron : $\hbar\ e\ H/mc$; exprimée en degrés, la première vaut $E_i = 8°$ K; la deuxième lui est égale pour H = 700 gauss. Cependant la relocalisation exige un champ d'autant plus élevé que les donneurs sont plus proches, et donc la concentration électronique plus forte; dans un échantillon contenant quelques 10^{14} électrons par cm^3 , on l'observe vers $H = 10^4$ gauss. Nous considérerons plus loin l'effet des électrons relocalisés par un champ élevé sur la relaxation nucléaire.

Le deuxième effet du champ que nous envisagerons est la transformation de la bande de conduction par l'apparition des niveaux de Landau. On sait que ceux-ci provoquent une dépendance

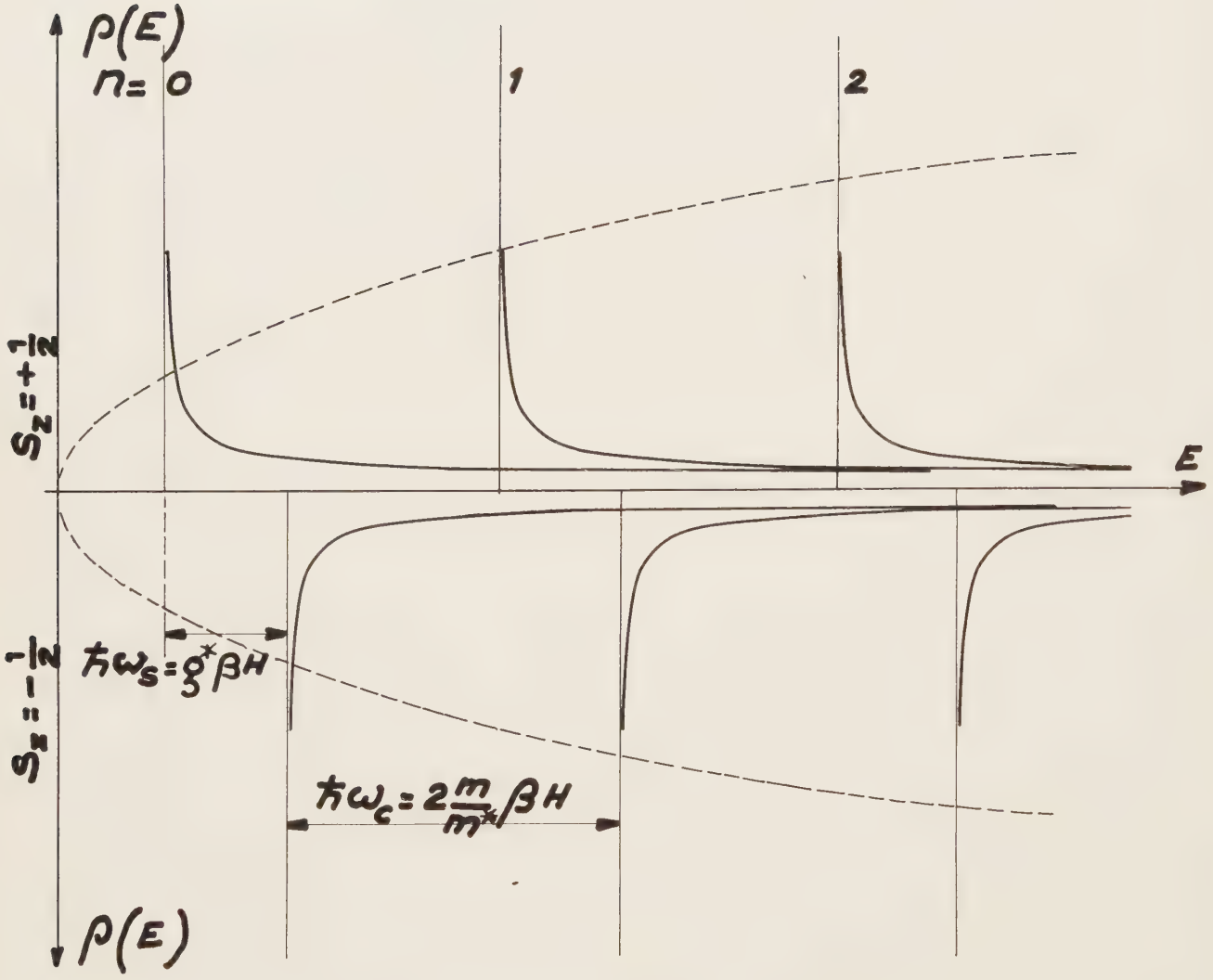


Fig. 7 - DENSITE D'ETATS DANS LA BANDE DE CONDUCTION.
Trait plein : densité en présence de champ magnétique. La densité est la somme des contributions des différents niveaux de Landau :

$$\rho(E) \sim \sum_{E_n < E} (E - E_n)^{1/2} \; ; \; E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad ; \; E - E_n = \hbar^2 k_z^2/2\, m^*.$$

Tirets : densité en champ magnétique nul ;

$$\rho(E) \sim E^{1/2} \; ; \; E = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2\, m^*.$$

Quand $H \longrightarrow 0$, les oscillations de densité se ressèrent, et la valeur moyenne tend vers la densité en champ nul.

oscillatoire en 1/H de la densité d'états (fig.7) et de nombreuses propriétés lui sont liées : susceptibilité magnétique, absorption infrarouge, etc. L'importance de ces oscillations est d'autant plus grande que le nombre de niveaux de Landau occupés est plus faible, et leur séparation grande devant kT. Dans le champ de 700 gauss considéré plus haut, la séparation est de 8°K; le nombre d'états disponibles[1] dans l'intervalle d'énergie séparant les deux premiers niveaux, donné par $n \approx 8.10^9 \, H^{3/2}$, est alors de $1{,}5.10^{14} cm^{-3}$; il passe à $8.10^{15} cm^{-3}$ pour $H = 10^4$ gauss. On voit que pour des échantillons à faible concentration électronique, le nombre de niveaux occupés peut être petit.

Cependant les phénomènes considérés ici ne se prêtent pas, en général, à la mise en évidence des niveaux de Landau, soit que nous opérions en champ bas (effet Overhauser), soit que le nombre d'électrons soit élevé (déplacement de Knight). Nous arrêterons donc ici la discussion, quitte à y revenir rapidement quand l'exposé le demandera.

2 - Déplacement de Knight

Les valeurs élevées du facteur g et de l'interaction hyperfine sont favorables à un grand déplacement; mais la faiblesse de la densité d'états (m^* est petit) et de la concentration électronique jouent en sens inverse.

Suivant un calcul connu , le déplacement de la résonance nucléaire dû à l'interaction de contact est donné par [18] :

$$\delta H = - g \beta \langle S \rangle \frac{8\pi}{3} |\psi(R)|^2$$

où $\langle S \rangle$ est sommé, et ψ normalisée, sur le volume de la cellule élémentaire Ω. Mais $g^* \beta \langle S \rangle = - \Omega \chi_p H$ d'où [24] :

$$K \equiv \frac{\delta H}{H} = \frac{g}{g^*} \chi_p \frac{8\pi}{3} \Omega |\psi(R)|^2 \qquad \text{(II-1)}$$

Considérons un échantillon pour lequel $n = 10^{19} cm^{-3}$. Pour

1. On a, pour un état de spin : $dn = \frac{eH}{\hbar c} \frac{dk_z}{4\pi^2} = \frac{eH}{\hbar c} \frac{1}{8\pi^2} \sqrt{\frac{2m^*}{E\hbar^2}} \, dE$ D'où :
$n = \int_0^{\frac{e\hbar H}{m^* c}} = \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^{3/2} \frac{1}{\pi^2 \sqrt{2}} H^{3/2} \, cm^{-3}$.

le calcul de K on doit tenir compte de la non parabolicité de la bande de conduction.

Le niveau de Fermi E_F est à 0,7 eV. (8000°K) au-dessus du bas de bande [22]. Une fois E_F connu, on peut calculer m^* et g^*; suivant Lax et al. [39] (formule 8), on trouve $m^* \approx m/11$ et $g^* \approx -3$. Le calcul de la susceptibilité donne alors (chapitre I) :

$$\chi_p \approx 2.10^{-8}$$

La densité électronique sur les noyaux est 0,6 fois celle du bas de bande [22]. Il vient :

$$K \approx -3,8.10^{-4}$$

Ce calcul est à rapprocher d'une mesure de Rhoderick [2] dans laquelle il a comparé les fréquences de résonance de In dans un échantillon intrinsèque et un échantillon à $n = 10^{19} cm^{-3}$, à température ordinaire. Pour l'échantillon intrinsèque, $n = p = 1.6.10$ les trous (de type p) donnent un déplacement négligeable; le déplacement dû aux électrons peut être calculé avec les paramètres de bas de bande. A température ordinaire, on doit tenir compte de ce que les électrons ne sont pas dégénérés ($T_F \approx 200°K$), et on trouve alors $K \approx -0,5.10^{-4}$. La différence de fréquence pour les deux échantillons correspond donc à un déplacement relati δK de $3,3.10^{-4}$. Rhoderick pouvait déceler un δK de l'ordre de 1.10^{-4}; cependant aucun déplacement ne fut observé.

Remarquons que dans le champ de 3850 gauss où ces expériences furent faites, l'écart entre niveaux de Landau correspond à une cinquantaine de degrés; il ne joue donc pas un rôle important à la température ordinaire.

3 - L'effet Overhauser et la relaxation nucléaire par les électrons de conduction

3 - a) Grandeur de l'effet Overhauser total

L'effet total correspond à un accroissement de la polarisation nucléaire (ou plus exactement à une diminution de la température de spin nucléaire) par le facteur :

$$g^* \beta / \hbar \gamma_n = - \gamma_e^* / \gamma_n$$

(et non $g \beta / \hbar \gamma_n = - \gamma_e / \gamma_n$)

En effet Kittel [40] explique que dans les conditions de l'effet Overhauser, à chaque transition nucléaire induite par couplage avec les électrons, le réseau (thermostat) perd ou gagne non pas comme il est usuel l'énergie de spin nucléaire $\hbar \gamma_n H_o$ mais celle-ci accrue de l'énergie de spin électronique E. L'accroissement de polarisation est alors $A = E / \hbar \gamma_n H_o$.
En général, $E = g \beta H_o$ et on trouve donc :

$$A = g \beta / \hbar \gamma_n = - \gamma_e / \gamma_n$$

Mais ici, $E = g^* \beta H_o$, d'où :

$$A^* = g^* \beta / \hbar \gamma_n = - \gamma_e^* / \gamma_n \qquad \text{(II-2)}$$

Certes c'est l'hamiltonien $\mathcal{H}_c$ (I-2) où figure g et non g^* qui est responsable du couplage électron-noyau et rend donc possible l'accroissement de polarisation; mais la valeur de cet accroissement, elle, est déterminée non par $\mathcal{H}_c$ mais par l'hamiltonien total dans lequel la partie Zeeman électronique $g^* \beta \vec{S} . \vec{H}$ est prépondérante.

Les valeurs de $A^* = - \gamma_e^* / \gamma_n$ correspondant à $g^* = - 50$ sont données ci-après.

	In	^{121}Sb	^{123}Sb	
$A^* =$	$- 7{,}52.10^4$	$- 6{,}88.10^4$	$-12{,}7.10^4$	(II-3)

Remarquons que si nous supposons donnée la fréquence de résonance électronique $\omega_e / 2\pi$, la polarisation $< I_z >$ due à l'effet Overhauser total est indépendante de γ^*. On a en effet :

$$< I_z > = - I_0 \ \gamma_e^* / \gamma_n$$

Or la polarisation d'équilibre I_0 est proportionnelle au champ H_0 lui-même déterminé par la condition de résonance électronique $\omega_e = - \gamma_e^* H_0$. D'où finalement :

$$< I_z > \sim \omega_e / \gamma_n$$

3 - b) <u>Relaxation nucléaire par les électrons de conduction en bas champ (500 gauss).</u>

Pour une distribution électronique dégénérée ($T \ll T_F$), la vitesse de relaxation due à l'intéraction de contact est donnée par [42] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64\pi^3}{9} \frac{kT}{\hbar} \left[g \beta \gamma_n \hbar \left| \psi(R) \right|^2 \Omega \rho(E_F) \right]^2 \qquad \text{(II-4)}$$

où ρ est la densité d'états, pour un état de spin. Pour les faibles concentrations électroniques, on peut considérer la bande comme parabolique. Négligeons d'autre part les effets de la structure en niveaux de Landau. La vitesse de relaxation est alors proportionnelle à $n^{2/3}$. Pour $n = 2.10^{14} cm^{-3}$, $T = 4{,}2°K$, on trouve, en heures :

	In	^{121}Sb	^{123}Sb	
T_{1e} =	400	I40	480	(II-5)

(Pour le calcul, on a utilisé les $|\psi(R)|^2$ déterminés au chapitre I.

Par comparaison, le temps de relaxation de In à 500 gauss est T_1 = 1,3 heures, ce qui montre qu'un autre mécanisme, beaucoup plus efficace que l'interaction avec les électrons de conduction, est responsable de la relaxation nucléaire.*

3 - c) L'effet Overhauser. Première estimation

Ayant calculé la contribution des électrons de conduction à la relaxation des noyaux, nous pouvons maintenant tenter d'évaluer l'accroissement de polarisation par effet Overhauser.

Pour In, l'effet total correspond à un accroissement $A = -7{,}52.10^4$. L'accroissement maximum Am qu'on peut atteindre est :

$$Am = A^* \frac{T_1}{T_{1e}} = -7{,}5.10^4 \times \frac{1{,}3}{400} = -250$$

L'accroissement prédit est $s\,Am$, où s est le coefficient de saturation de la résonance électronique :

$$s = \frac{(\gamma_e^* H_1)^2 \tau_1 \tau_2}{1 + (\gamma_e^* H_1)^2 \tau_1 \tau_2}$$

---

* Notons que, d'après (II-4) $1/T_{1e} \sim T$. En chauffant par un champ électrique l'énergie cinétique des électrons [11] on augmentera donc leur contribution à la relaxation, qui pourra devenir appréciable (voir chapitre III).

Ici, H_1 est le champ tournant saturant, et τ_1 et τ_2 les temps de relaxation longitudinal et transverse des spins électroniques. Si on opère à 500 gauss, et que la polarisation nucléaire est détectée par le déplacement Overhauser de la r.e.s., on peut déceler une polarisation deux fois supérieure à la naturelle, en valeur absolue. La polarisation atteinte au bout d'un temps long devant T_1 est $I_0 (I + s A_m)$, et donnera donc un déplacement détectable si :

$$| 1 + s A_m | > 2$$

c'est-à-dire (avec $A_m = - 250$) :

$$s > 1,2 . 10^{-2} \qquad \text{(II-6)}$$

Le coefficient de saturation s'écrit encore :

$$s = \frac{(H_1/\Delta)^2 (\tau_1/\tau_2)}{1 + (H_1/\Delta)^2 (\tau_1/\tau_2)} \qquad \text{(II-7)}$$

où Δ est la mi-largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption lorentzienne. La largeur pic à pic de la dérivée étant 1,8 gauss, il vient :

$$\Delta = 1,8 \times \sqrt{3/2} = 1,56 \text{ gauss.}$$

Pour satisfaire à (II-6) il faut alors un champ tournant de valeur :

$$H_1 = 0,16 \sqrt{\tau_2/\tau_1} \text{ gauss.}$$

La puissance incidente sur la cavité est au maximum de dix milliwatts; le coefficient de qualité Q , limité par les pertes dans l'échantillon, est de 1000; le champ tournant est alors de 0,14 gauss.

Nous verrons au chapitre III que l'accroissement de la température cinétique des électrons par le champ hyperfréquence rend délicat la mesure de τ_1/τ_2 ...

Il modifie d'autre part la valeur de la polarisation attendue. Nous reprendrons cette discussion au chapitre III.

3 - d) Relaxation en champ élevé

α) Voyons d'abord comment se présente en champ élevé le problème de la relaxation nucléaire par les électrons extrinsèques, dans le cas où n est assez faible pour que la bande d'impureté se sépare de la bande de conduction. On peut alors considérer que les électrons sont localisés sur les centres donneurs, et s'échangent entre eux avec un temps de corrélation τ_c (qu'on peut déduire de la mesure de la mobilité) relativement long.

Par exemple, pour $n = 2.10^{14}_{cm^{-3}}$ et $H = 10^4$ oersted, $T = 4,2°K$, une proportion appréciable des électrons est localisée sur les donneurs [38], les orbites ellipsoïdales correspondantes ayant un "rayon" d'environ 300 Å (deux fois moins que le rayon de l'orbite hydrogénoïde). Le temps de corrélation est long, environ 10^{-7} seconde, le temps de relaxation des spins électroniques est sans doute plus long encore ; nous pouvons donc exclure tout processus de relaxation nucléaire dû à un élément de matrice $I_{\pm} S_{\mp}$ de l'interaction de contact, le retournement du spin électronique nécessitant une énergie que le mouvement, trop lent, ne pourra pas fournir.

Par contre le champ dipolaire de l'électron effectif supposé réparti uniformément sur l'orbite de 300 Å, y crée une aimantation d'environ $h = 40.10^{-3}$ gauss, qui, fluctuant avec un temps de corrélation τ_c, induit par les éléments de matrice $I_{\pm} S_z$ une vitesse de relaxation, (pour In par exemple) :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_I^2 \langle h^2 \rangle \frac{\tau_c}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \approx 10^{-4}\,sec^{-1}.$$

Cette vitesse de relaxation est valable pour les noyaux situés à moins de 300 Å d'un centre donneur. Les autres noyaux (98 %) seraient relaxés à partir des premiers par diffusion de

spin, conduisant à une vitesse de relaxation cinq à dix fois plus faible. Or la vitesse expérimentale à 10^4 gauss est d'environ $0{,}6.10^{-4}\,sec^{-1}$.

Bien qu'il ne faille pas prendre trop à la lettre le calcul rudimentaire ci-dessus, nous pouvons admettre que les électrons relocalisés en champ élevé, quoique plus efficaces pour la relaxation que les mêmes , délocalisés en champ bas, ne permettent pas d'expliquer la relaxation observée.

D'ailleurs, et c'est l'argument essentiel, si la relaxation était due aux électrons localisés, on s'attendrait à un accroissement marqué de la vitesse de relaxation quand on augmente H, ce qui en relocalisant les électrons allonge leur temps de corrélation. Au contraire, les $1/T_1$ observés diminuent régulièrement quand H augmente, indiquant l'existence d'un autre mécanisme de relaxation.

β) Les électrons de la bande de conduction peuvent, eux aussi, contribuer à la relaxation nucléaire. Aux faibles concentrations le traitement de la relaxation en champ bas doit être modifié pour tenir compte d'une part de ce que l'énergie de spin $g^* \beta H$ est grande devant kT et kT_F, d'autre part de ce que la densité d'états est celle de la structure de Landau.

La figure ci-après représente les deux premiers sous-niveaux dans un champ de 12,7 kgauss.

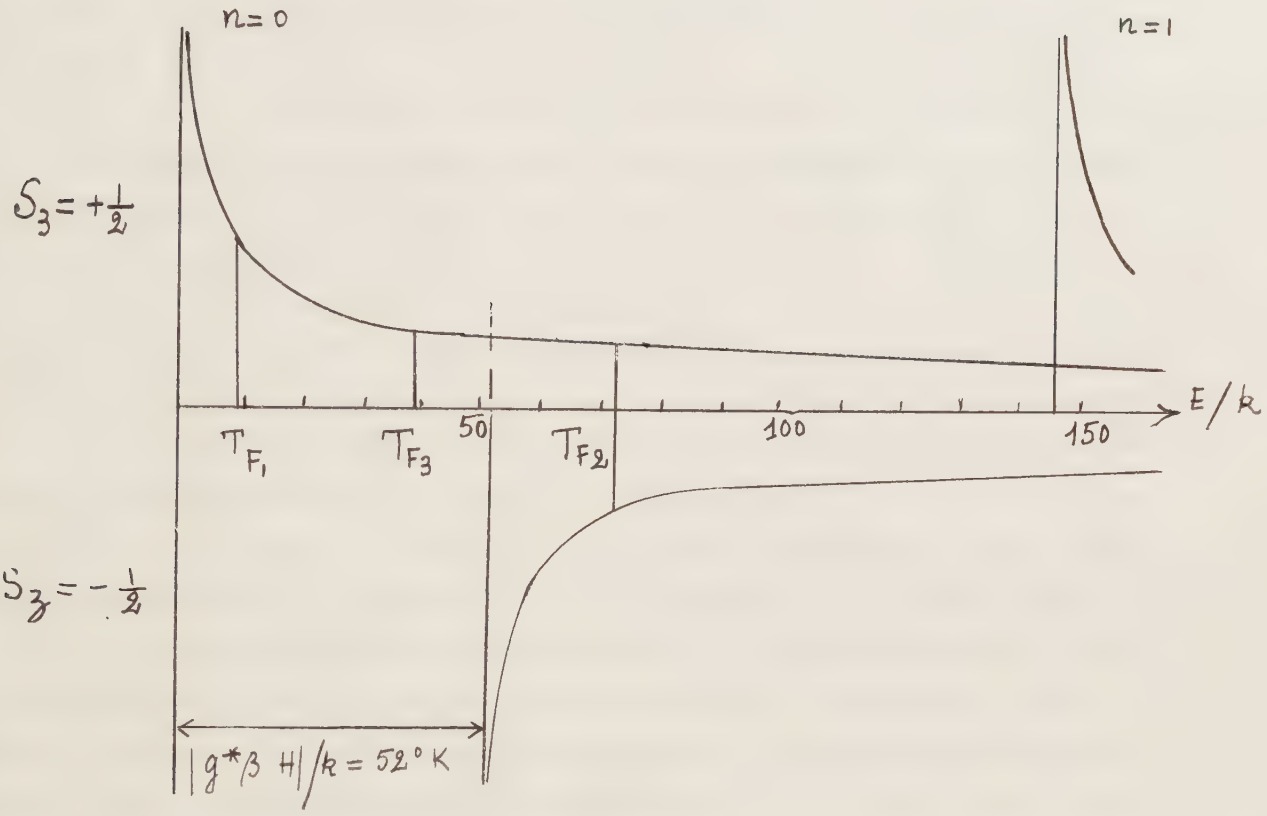
La température de Fermi T_{F_1} correspond à une concentration électrique $n = 2.10^{15} cm^{-3}$. Le retournement du spin électronique n'est possible que pour les électrons dont l'énergie totale est supérieure à celle du pointillé. Ceci introduit dans les probabilités de transition pour la relaxation nucléaire par le couplage scalaire $I_\pm S_\mp$ un facteur

$$\left[1 + \exp\left(|g^*\beta H| - E_F\right)/kT\right]^{-1} \approx e^{-\frac{40}{T}}$$

qui rend ce mécanisme inopérant à basse température.

Seule subsiste la contribution du couplage dipolaire (ter-

mes $I_{\pm} S_z$).



La température T_{F_2} correspond à une concentration $n = 9.10^{15} cm^{-3}$. Ici les deux orientations de spin sont présentes. Les densités électroniques, différentes pour les deux spins, sont plus faibles (1,7 fois environ) qu'en champ bas : la relaxation nucléaire serait donc trois fois plus lente.

Enfin, nous avons porté la température de Fermi $T_{F_3} = 38° K$ correspondant à $n = 4.10^{15} cm^{-3}$, concentration des échantillons de Clark et Feher [11].

3 - e) Echantillons à concentration électronique élevée.

A priori, on pourrait espérer accroître l'effet des électrons de conduction sur la relaxation nucléaire en augmentant leur nombre; l'obtention de l'effet Overhauser serait aussi facilitée. Cependant, nous nous sommes heurtés dans cette voie à deux difficultés. La première tient à ce que dans les échantillons plus concentrés ($n \approx 10^{16} cm^{-3}$) que nous avions la possibilité d'utiliser, la relaxation nucléaire, dont nous montrerons plus loin qu'elle est causée par des centres paramagnétiques fixes, est plus rapide que dans les échantillons peu dopés; il était donc difficile de mettre en évidence l'effet de relaxation des électrons. Cette difficulté disparaitrait probablement avec un échantillon très concentré : pour $n = 10^{19} cm^{-3}$, compte tenu de l'augmentation de la masse effective, on trouve des T_{1e} inférieurs à la minute, à la température de 4,2°K.

La deuxième difficulté est propre à l'effet Overhauser, et tient à ce que la résonance électronique devient de plus en plus large quand le nombre des porteurs augmente; elle est donc aussi plus difficile à saturer.

En conclusion, nous avons montré que le déplacement de Knight et la relaxation nucléaire par les électrons de conduction (qu'on pourrait combiner dans une relation de Korringa [41]) sont difficiles à mettre en évidence, principalement à cause du petit nombre d'électrons. L'effet Overhauser ne conduit qu'à des polarisations nucléaires minimes, malgré les valeurs énormes des coefficients d'accroissement : $- \gamma_e^* / \gamma_n$.

Il faut souligner l'intérêt que présenteraient, pour l'étude de la relaxation par les électrons de conduction et de l'effet Overhauser, des échantillons plus purs, dans lesquels la relaxation par centres paramagnétiques fixes serait moins importante.

Nous allons maintenant considérer ce mécanisme de relaxation.

B - LE MECANISME DE RELAXATION A BASSE TEMPERATURE

A des températures pas trop basses, les temps de relaxation nucléaire dans InSb s'expliquent bien par le couplage du moment quadrupolaire avec les vibrations du réseau. A 77° K les temps sont d'environ 1 seconde [4], et l'extrapolation donne, pour In à 20°K, T_1 = 3 minutes environ, valeur que nous avons vérifiée. Mais aux températures de l'hélium liquide, le mécanisme quadrupolaire conduit à des temps de relaxation (variant en T^{-7}) de plusieurs centaines d'heures : il devient complètement négligeable.

Nous avons vu dans les pages précédentes que le couplage des noyaux aux électrons de conduction ne permet pas non plus d'expliquer les temps observés. Le fait que les vitesses de relaxation varient d'un échantillon à l'autre, sans corrélation serrée avec la concentration électronique, montre lui aussi que ce mécanisme doit être écarté.

Aussi est-il raisonnable d'attribuer la relaxation à des impuretés paramagnétiques fixes, présentes en nombre non contrôlé, sans rapport avec les centres donneurs. Nous montrerons que cette hypothèse permet d'expliquer la variation de T_1 en fonction du champ magnétique, telle que nous l'avons mesurée pour In; elle explique aussi le rapport des temps de relaxation des deux isotopes de Sb. La comparaison des temps de relaxation de In et ^{121}Sb confirme que la nécessaire diffusion de spin se fait par l'interaction indirecte. Enfin, nous évaluerons le nombre d'impuretés paramagnétiques responsables de la relaxation.

1 - Ordre de grandeur des temps de relaxation

De Gennes [13] a montré que si la relaxation nucléaire est due à des centres paramagnétiques fixes et se propage à partir d'eux par diffusion de spin, le temps de relaxation est donné par

$$\frac{1}{T_1} = 4\pi \, N D \times 0{,}7 \left(\frac{C}{D}\right)^{1/4} \qquad \text{(II-8)}$$

où N est le nombre de centres par cm^3, D le coefficient de diffusion de spin; C exprime l'interaction entre l'impureté et les spins nucléaires :

$$C = (2/5)\, \gamma_s^2 \, \gamma_n^2 \, \hbar^2 \, S(S+1)\, \tau \Big/ \left(1+\gamma_n^2 H^2 \tau^2\right) \qquad \text{(II-9)}$$

Ici γ_s, S et τ sont les facteur gyromagnétique, spin et temps de relaxation du centre paramagnétique; γ_n est le facteur gyromagnétique des noyaux.

Le facteur $(C/D)^{1/4}$ a la dimension d'une longueur; il est souvent de l'ordre de la distance interatomique R. Le coefficient de diffusion est de l'ordre de WR^2, W étant par exemple un dixième de la largeur de raie $\Delta\omega$. Nous aurons donc :

$$\frac{I}{T_1} \approx N R^3 \Delta\omega \approx \frac{N}{n} \Delta\omega \qquad \text{(II-10)}$$

n désignant le nombre de noyaux par cm^3. Avec $\Delta\omega \approx 3.10^4$ et $N \approx 10^{14} cm^{-3}$, on trouve pour T_1 des temps de quelques heures.

2 - Variation de T_1 avec le champ magnétique

Elle est contenue dans le facteur C. Nous voyons que T_1^{-4}, qui est proportionnel à C^{-1}, doit être une fonction linéaire de H^2, si nous supposons que τ ne dépend pas du champ magnétique.

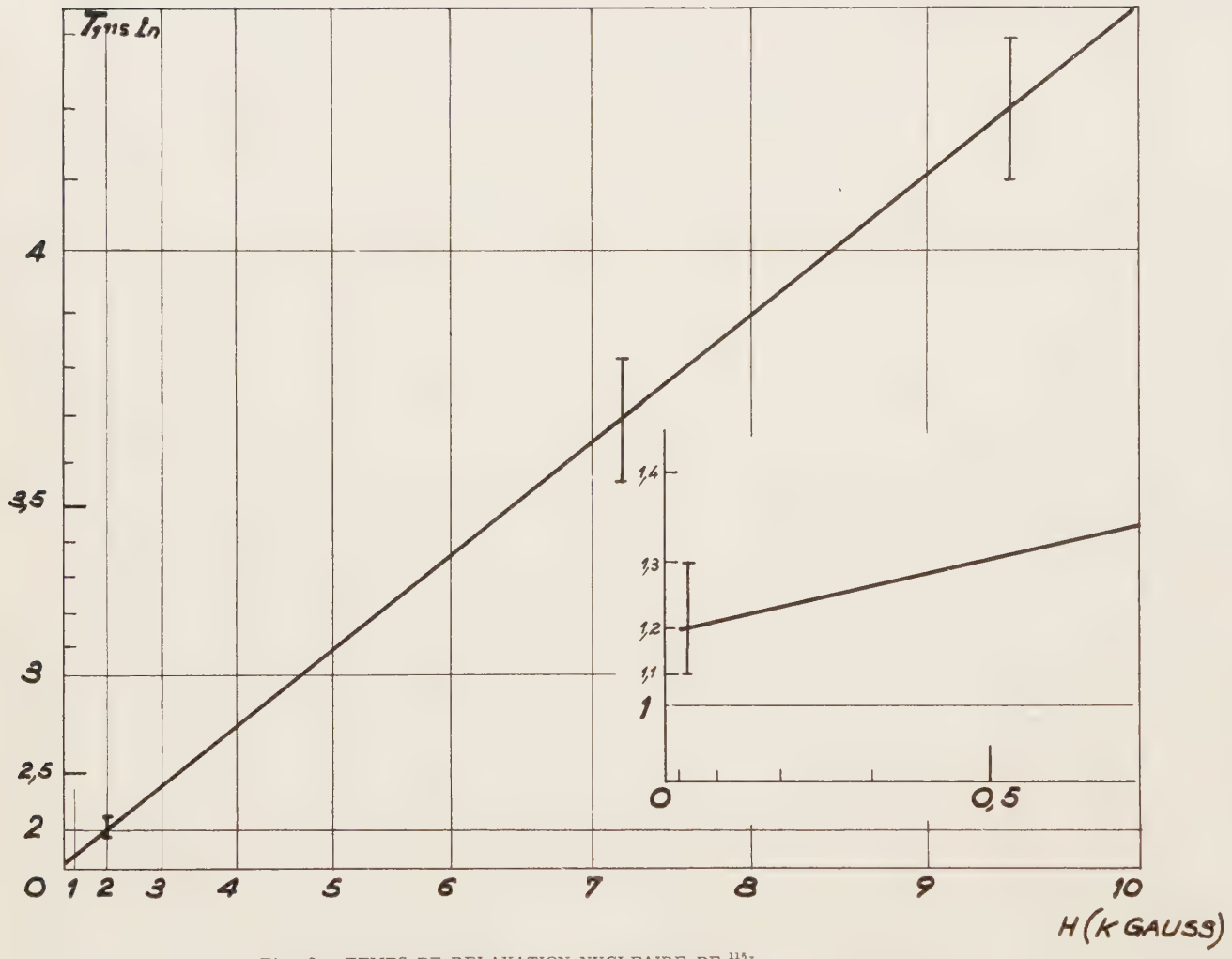


Fig. 8 - TEMPS DE RELAXATION NUCLEAIRE DE ^{115}In.
T = 4, 2° K. L'échelle des champs est linéaire en H^4, celle des temps en t^2.
L'encart figure à plus grande échelle la région des champs bas.

Nous avons mesuré le temps de relaxation nucléaire des indium en fonction du champ magnétique, à 4,2° K. L'échantillon, (de volume 0,8cm^3, réduit en poudre et noyé dans de la paraffine) provient du même lingot que la plaquette utilisée pour la mesure du déplacement Overhauser. L'aimantation est observée dans un champ de 9370 gauss, au moyen d'un montage en pont fonctionnant dans le mode absorption, à très bas niveau (5.10^{-4}gauss).

Pour l'observation, on passe sur la raie en un temps court (5 secondes), si bien que l'aimantation (dont le sens reste inchangé) n'est réduite que de 2 % par le passage. La mesure des T_1 en champ élevé se fait en observant la croissance de la polarisation à partir de zéro; pour les champs bas, nous partons d'une polarisation initiale élevée dont nous mesurons la décroissance. L'appareillage est conçu de façon à permettre le réchauffage de l'échantillon à 20° K, ce qui permet d'obtenir rapidement (T_1 = 3 minutes) une polarisation appréciable.

La figure 8 donne le résultat de nos mesures. On trouve, aux erreurs d'expérience près, la dépendance linéaire prédite.

Remarquons qu'aux très bas champs, d'autres facteurs interviennent. D'une part, le mélange entre spins nucléaires d'espèces différentes devient possible, ce qui modifie le mécanisme de diffusion; d'autre part, les centres paramagnétiques à long temps de relaxation peuvent donner une contribution appréciable à C. La droite de la figure 8 ne peut donc pas être extrapolée au champ nul pour lequel on observe effectivement un T_1 de 15 minutes seulement, au lieu de la valeur extrapolée 1,2 heure.

On peut néanmoins déduire la valeur de τ valable pour les champs pas trop bas, de la droite de la figure 8; nous trouvons: $\tau \approx 2.10^{-7}$sec.

3 - Valeurs relatives des temps de relaxation

Avec la valeur de τ calculée plus haut, C ne dépend pas du facteur gyromagnétique nucléaire dès que le champ est supérieur à 2000 gauss. Suivant (II-8), les T_1 sont alors proportionnels à $D^{3/4}$.

L'antimoniure d'indium cristallise dans le système de la blende. Les atomes de chaque espèce sont disposés selon un réseau cubique à faces centrées; chaque In (par exemple) est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les Sb premiers voisins, à la distance R_1 ; il a douze seconds voisins In à la distance $R_2 = \sqrt{8/3}\, R_1$.

L'interaction indirecte $\hbar \mathcal{H}_1$ entre premiers voisins, bien supérieure à l'interaction dipolaire, est responsable de la largeur des raies de résonance, qui sont isotropes, de forme gaussienne [1] . L'interaction avec les deuxièmes voisins $\hbar \mathcal{H}_2$ est nettement plus faible et ne contribue pratiquement pas à la largeur de raie; mais provoquant des renversements mutuels entre spins identiques, c'est elle qui rend possible la diffusion.

La largeur $\delta\omega$ est donc due à un hamiltonien $\mathcal{H}_1$ bien distinct de l'hamiltonien $\mathcal{H}_2$ responsable de la diffusion. Le calcul de la diffusion à partir de probabilités de transition :

$$W_{ij} = 2\pi \left|\mathcal{H}_2\right|_{ij}^2 \rho(\omega) \approx 2\pi \frac{\left|\mathcal{H}_2\right|_{ij}^2}{\sqrt{<\left|\mathcal{H}_1\right|^2>}} \approx 2\pi \frac{\left|\mathcal{H}_2\right|_{ij}^2}{\delta\omega}$$

se justifie donc mieux ici que dans le cas où il y a une seule espèce de spin, et où on considère que <u>le même</u> hamiltonien qui est responsable de la diffusion contribue à la freiner par son autre effet: l'élargissement de la raie * .

Dans notre cas, on peut considérer que la diffusion

---

* Cette remarque est due à J.M.Winter.

se fait dans un système de spins (In) soumis chacun au champ directeur H et à un véritable champ local, les champs locaux de deux spins (In) voisins étant faiblement corrélés. La situation ressemble à celle d'une diffusion dans un champ directeur inhomogène.

3 - a) Etude du coefficient de diffusion

Considérons par exemple un spin I_0 de ^{123}Sb, dans l'état m_0 et un de ses seconds voisins, (^{123}Sb également): I_1 , m_1 . Le couplage bilinéaire entre spins contient un terme $(a/2) \times I_{0+} I_{1-}$ qui induit la transition ($m_0 \longrightarrow m_0 + 1$, $m_1 \longrightarrow m_1 - 1$) avec une probabilité $W(m_{0+}, m_{1-})$:

$$W(m_{0+}, m_{1-}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta\omega^2}} \frac{a^2}{4} \left[I(I+1) - m_0(m_0+1) \right] \times \left[I(I+1) - m_1(m_1-1) \right] \qquad \text{(II-11)}$$

où $\Delta\omega^2$ est le deuxième moment de la raie de résonance. (Le facteur $\sqrt{2\pi\ \Delta\omega^2}$ n'est qu'approximatif). Soit $\langle I_{z_1} \rangle$ la polarisation moyenne du spin I_1 . Nous supposons que les probabilités $p(m_1)$ d'occupation des m_1 correspondent à l'existence d'une température de spin, que nous prenons élevée; les $p(m_1)$ sont alors donnés par :

$$p(m_1) = \frac{I}{2I+1} \left(1 + \frac{\langle I_{z_1} \rangle}{I(I+1)} m_1 \right)$$

Ecrivons l'équation d'évolution pour la probabilité $p(m_0)$ de l'état m_0 :

$$\frac{\partial}{\partial t} p(m_0) = \sum_{m_1} p(m_1) \left\{ \left[-W(m_{0+}, m_{1-}) - W(m_{0-}, m_{1+}) \right] p(m_0) + W(m_0 - 1_+, m_{1-})\, p(m_0 - 1) + W(m_0 + 1_-, m_{1+})\, p(m_0 + 1) \right\}$$

Nous sommons d'abord sur m_1 . Après multiplication par m_0 et sommation sur m_0 , nous obtenons l'équation d'évolution de $< I_{z_0} >$:

$$\frac{\partial}{\partial t} < I_{z_0} > = - \frac{\sqrt{2\pi}}{4} \frac{a^2}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega^2}} \frac{4}{3} I(I+1) \left[< I_{z_0} > - < I_{z_1} > \right] \qquad \text{(II-12)}$$

L'extension à un nombre ν_2 de deuxièmes voisins dans l'espace à trois dimensions se fait sans difficultés. Le nombre de sites deuxièmes voisins occupés par l'isotope ^{123}Sb étant $c\nu_2$, il vient, en supposant l'interaction isotrope :

$$\frac{\partial}{\partial t} < I_z > = \frac{\sqrt{2\pi}}{3} \frac{a^2}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega^2}} \times I(I+1) \frac{c\nu_2 R_2^2}{6} \Delta < I_z > \qquad \text{(II-13)}$$

Le ccefficient de diffusion est donc :

$$D = \frac{\sqrt{2\pi}}{18} I(I+1) c\nu_2 \frac{a^2}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\Delta\omega^2}} R_2^2 \qquad \text{(II-14)}$$

Considérons maintenant les différents facteurs intervenant dans cette formule.

α) La dépendance du spin I est en $I\ (I+1)$, ce qui n'était pas parfaitement évident au départ, la probabilité de transition W (éq. II-11) étant, elle, en $\left[I\ (I+1) \right]^2$, une fois moyennée sur m_0 et m_1 .

β) Les largeurs $\sqrt{\Delta\omega^2}$ sont données dans le tableau 2 (chap.I) . Les valeurs relatives à ^{115}In et ^{121}Sb sont prises dans l'article de Shulman et al. [1] , et sont en accord avec nos mesures. La valeur pour ^{123}Sb est extrapolée à partir de celle de ^{121}Sb : on se fonde sur la remarque que l'interaction, comptée en gauss, avec les In premiers voisins, est la même pour les deux isotropes de Sb.

γ) La variation linéaire de D en fonction de la concentration isotropique c n'est valable que si $c\nu_2$ est nettement supérieur à l'unité, de façon qu'un spin donné voit toujours ,

parmi ses seconds voisins, un spin identique. Pour les fortes dilutions, au contraire, les phénomènes seraient très différents [42]. Mais ici, toutes les concentrations isotopiques sont fortes, si nous considérons ^{113}In et ^{115}In comme une espèce unique [9] ainsi quil a été expliqué au chapitre I. Les valeurs de c_{f_2} sont 5, 7, 12 pour ^{123}Sb, ^{121}Sb et In respectivement.

δ) L'étude du coefficient a sera développée ci-dessous (3 - c).

3 - b) Rapport des temps de relaxation des isotopes ^{123}Sb et ^{121}Sb

Le coefficient a_{ij} est proportionnel à $\gamma_i \gamma_j$ pour l'interaction dipolaire comme pour l'interaction indirecte. On a donc, suivant (II-8) et (II-14) :

$$T_1 \sim \left[I(I+1)\, c\, \gamma^4 \frac{1}{\sqrt{\Delta \omega^2}} \right]^{-3/4}$$

ce qui donne, tous calculs faits :

$$T_1 (^{123}Sb) / T_1 (^{121}Sb) = 3,18 .$$

Des mesures de T_1 (^{123}Sb) et de T_1 (^{121}Sb) ont été faites par Clark et Feher [11] (tableau 4, colonne des T_1, chap. III) On trouve :

$$T_1 (^{123}Sb) / T_1 (^{121}Sb) = 3,04$$

en bon accord avec le résultat du calcul ci-dessus. Ceci confirme le mécanisme de relaxation proposé et montre que la théorie de la diffusion s'applique bien au cas de InSb.

3 - c) Rapport des temps de relaxation de In et ^{121}Sb.

Le couplage entre spins compte trois contributions : interaction indirecte scalaire, interaction pseudo-dipolaire, interaction dipolaire. Shulman et al. ont montré qu'entre premiers voisins l'interaction scalaire domine. Elle est responsable des largeurs des raies de résonance, gaussiennes et isotropes. Domine-t-elle aussi dans l'interaction entre seconds voisins, qui permet la diffusion ?

On sait que l'interaction indirecte est un effet du second ordre du couplage hyperfin, qu'on peut décrire comme l'excitation virtuelle d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction par l'interaction hyperfine avec un premier noyau i, suivie de la désexcitation par interaction avec un deuxième noyau j.

Dans un semiconducteur la partie scalaire a la forme suivante, pour l'interaction entre noyaux proches [i] :

$$\mathcal{H}_{ij} = A_{ij}\, \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j = G \left|\chi(R_i)\right|^2 \left|\chi(R_j)\right|^2 \frac{\gamma_i \gamma_j}{R_{ij}^4}\, \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \qquad \text{(II-15)}$$

où G est une constante, et où les $\chi(R)$ sont les valeurs de la fonction d'onde sur les noyaux, convenablement moyennées sur la bande de valence et de conduction. La partie scalaire varie donc comme R^{-4} avec la distance. La partie pseudo-dipolaire variera de même : négligeable entre premiers voisins vis-à-vis de l'interaction scalaire, elle le sera aussi entre seconds voisins. Par contre, l'interaction dipolaire décroît en R^{-3} seulement et pourra devenir appréciable vis-à-vis de l'interaction scalaire pour les seconds voisins. Ceci se traduira en particulier par une anisotropie du coefficient de diffusion à partir des centres paramagnétiques fixes. D'autre part, on pourra observer une anisotropie du temps de relaxation en fonction de l'angle des directions principales du cristal avec le champ magnétique.

Nous allons, de manière très approximative, obtenir un ordre de grandeur de la contribution dipolaire à la diffusion ainsi que la valeur du rapport $t = |\chi(R_{Sb})|^2 / |\chi(R_{In})|^2$ à partir des temps de relaxation mesurés.

Considérons deux spins identiques, seconds voisins, couplés par l'opérateur :

$$\frac{a_2}{2} I + I' - = \frac{A_2}{2} \left[1 + \varepsilon_2 (1 - 3\cos^2\theta) \right] I + I' - \qquad \text{(II-16)}$$

Ici A_2 est le coefficient du couplage scalaire indirect; $\frac{A_2}{2} \varepsilon_2 (1-3\cos^2\theta)$ est la contribution du couplage dipolaire, dans laquelle nous avons posé par commodité :

$$\frac{\gamma^2 \hbar^2}{4 R_2^3} = \varepsilon_2 \times \frac{A_2}{2} \quad ;$$

θ est l'angle du champ magnétique et du rayon vecteur joignant les deux spins; l'indice 2 indique qu'il s'agit de seconds voisins.

Le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$, proportionnel à a_2^2 est anisotrope. Cependant, chaque noyau ayant un grand nombre de deuxièmes voisins, nous ne retiendrons qu'une valeur moyenne, sans nous faire d'illusions sur la rigueur de ce procédé. La valeur moyenne de $(1-3\cos^2\theta)$ étant nulle, nous aurons :

$$\left\langle \left(\frac{a_2}{2} \right)^2 \right\rangle = \left(\frac{A_2}{2} \right)^2 \left(1 + \frac{4}{5} \varepsilon_2^2 \right) \qquad \text{(II-17)}$$

Le coefficient ε_2^2 relatif au spin I s'exprime en fonction de ε_1^2 relatif au même spin. On a :

$$\left(\varepsilon_2 / \varepsilon_1 \right)_{In}^2 = \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 |\chi(R_{Sb})|^4 / |\chi(R_{In})|^4 = \left(\frac{R_2}{R_1} t \right)^2 \qquad \text{(II-18)}$$

$$\left(\varepsilon_2 / \varepsilon_1 \right)_{Sb}^2 = \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^2 |\chi(R_{In})|^4 / |\chi(R_{Sb})|^4 = \left(\frac{R_2}{R_1} \frac{1}{t} \right)^2 \qquad \text{(II-19)}$$

Les $\mathcal{E}_1^2$ sont déterminés à partir des largeurs de raie; ils valent 8.10^{-2} pour In, et 5.10^{-2} pour Sb. Si nous admettons que t a une valeur proche de celle correspondant aux fonctions atomiques : $t = 1,5$, comme le calcul le montrera, nous aurons d'après (II-19) :

$$\mathcal{E}_{2\,Sb}^2 \quad \text{(valeur approchée)} = \mathcal{E}_{1\,Sb}^2 \times \frac{8}{3} \times \frac{1}{(1,5)^2} \approx 6.10^{-2}$$

Nous utiliserons cette valeur approchée dans le calcul de t. Introduisant dans (II-17) les valeurs des $\mathcal{E}_2^2$ et celles des A_2 données par (II-15), nous obtenons :

$$\frac{a_2^2\,(^{121}Sb)}{a_2^2\,(In)} = \left[\frac{\gamma\,(^{121}Sb)}{\gamma\,(In)}\right]^4 t^4 \quad \frac{1 + \frac{4}{5} \cdot 6.10^{-2}}{1 + \frac{4}{5}\,\frac{8}{3}\,8.10^{-2}t^2} \qquad \text{(II-20)}$$

Des a_2^2, nous passons aux coefficients de diffusion par l'équation (II-14), ce qui donne :

$$\frac{D\,(^{121}Sb)}{D\,(In)} = 16.10^{-2}t^4\,\frac{1,05}{1 + 17.10^{-2}t^2} \qquad \text{(II-21)}$$

Dans (II-20) nous pouvons remplacer D par $T_1^{-4/3}$ qui lui est proportionnel. Avec les valeurs du tableau 4, chap.3 (colonne des T_1), (II-20) devient :

$$t^4 - 0,37\,t^2 - 2,2 = 0$$

D'où on tire :

$$t = 1,3$$

puis, pour la contribution dipolaire de In : $\frac{4}{5}\,\mathcal{E}_{2\,In}^2 = 0,22$. Pour Sb on trouve maintenant : $\frac{4}{5}\,\mathcal{E}_{2\,Sb}^2 = 0,08$.

Rappelons que les χ représentent une moyenne pondérée, prise sur les états des bandes de valence et de conduction. Le rapport t, qui indique les densités relatives des fonctions d'ondes de In et Sb pour cette moyenne, a une valeur différente de celle obtenue pour les fonctions de bas de bande

par le déplacement Overhauser : $r = 1,7$.

D'après les valeurs des ε_2 la contribution dipolaire à la relaxation est plus forte pour In que pour Sb; il devrait en être de même de l'anisotropie de T_1 , mais nous n'avons pas de données expérimentales sur ce point.

Enfin, si la diffusion se faisait principalement par l'interaction dipolaire, le rapport des T_1 , donné par un calcul analogue, serait égal à 0,25, alors qu'on mesure 0,48. Ceci confirme à nouveau que l'interaction indirecte joue le rôle essentiel dans la diffusion de spin.

4 -Nombre d'impuretés paramagnétiques

Nous l'évaluons à partir de l'équation (II-8), la valeur de D étant calculée par comparaison avec le deuxième moment de la raie de résonance $\Delta\omega^2$. D'après Shulman et al. [1] , nous avons :

$$\Delta\omega^2 = \frac{n_1}{3} \left\langle A_1^2 I(I+1) \right\rangle_{\text{premiers voisins}}$$

A_1 est donné par (II-15). Dans le cas de In, nous obtenons, en utilisant (II-14) :

$$\frac{D}{\Delta\omega^2} = \frac{R_2^2}{\sqrt{\Delta\omega^2}} \frac{\sqrt{2\pi}}{6} \frac{\gamma^2 I(I+1)_{In}}{\langle \gamma^2 I(I+1) \rangle_{Sb}} \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^8 \frac{|\chi(R_{In})|^4}{|\chi(R_{Sb})|^4}$$

ce qui donne :

$$D = 4.10^{-2} R_2^2 \sqrt{\Delta\omega^2}_{Sec} \; cm^2 sec^{-1}$$

Calculons la longueur b , avec les valeurs suivantes :
$S = 1/2$, $g = 2$, $\tau = 2.10^{-7}$ sec , $H = 10^4$ gauss.
Il vient :

$$b = 0,7 \left(\frac{\tau}{D}\right)^{1/4} = 0,5\, R_2$$

L'équation (II-8) s'écrit maintenant :

$$\frac{1}{T_1} = 0,25\, \mathcal{N}\, R_2^8 \sqrt{\Delta\omega^2}$$

d'où finalement le nombre $\mathcal{N}$ de centres paramagnétiques dans notre échantillon :

$$\mathcal{N} = 1 \times 10^{14} cm^{-3}$$

Nous avons tenté, en vain, de déceler la résonance paramagnétique de ces impuretés.

Signalons que nous avons fait faire une analyse par spectographie de masse de l'échantillon * ; elle a révèlé des concentrations en fer et chrome de quelques $10^{14} cm^{-3}$. Ces atomes pourraient, s'ils sont dans un état paramagnétique, être responsables de la relaxation nucléaire. De nombreuses autres impuretés ont également été décelées (Si, S etc..) mais elles n'interviennent peut-être pas dans la relaxation nucléaire.

Notons enfin que la relaxation nucléaire pourrait constituer un outil sensible pour le dosage des impuretés paramagnétiques dans ce composé, des concentrations de $10^{14} cm^{-3}$ donnant déjà des effets très appréciables.

---

* Cette analyse a été faite par M.Bourguillot au laboratoire de M.Cornu, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

CHAPITRE III

LA RESONANCE ELECTRONIQUE : ELECTRONS CHAUDS DANS InSb

L'évaluation de l'effet Overhauser nécessite la connaissance du coefficient de saturation $s = \gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2 / (1 + \gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2)$ de la résonance électronique, qu'on obtient en général par la variation du signal de résonance en fonction de la puissance hyperfréquence incidente. Mais ici, le comportement de la r.e.s en fonction de la puissance hyperfréquence est très particulier. La "saturation" de l'absorption s'accompagne d'un élargissement et d'un déplacement de la raie cependant que le rapport des signaux d'absorption et de dispersion ne varie pas. En fait, ce n'est pas de saturation qu'il s'agit : nous sommes en présence d'un effet non résonnant du champ électrique créé par effet de peau dans l'échantillon : le chauffage de l'énergie cinétique des électrons.

Dans l'antimoniure d'indium de type n , l'application d'un champ électrique de l'ordre de 1 v/cm suffit en effet à élever la température cinétique des électrons d'une vingtaine de degrés, pour une température de départ, celle du réseau, de 1,7°K par exemple. L'importance de l'effet est dû à la mobilité élevée des électrons.

Nous rappellerons tout d'abord les données essentielles du phénomène de chauffage. Puis nous montrerons comment la résonance électronique permet d'obtenir la valeur de la température cinétique des électrons, paramètre que les mesures électriques habituelles ne fournissent pas. L'étude de la r.e.s. en présence d'un champ électrique renseigne aussi sur le mode de relaxation des spins électroniques. Nous terminerons en considérant l'influence du chauffage sur l'effet Overhauser et la polarisation nucléaire par électrons chauds.

A - ELECTRONS CHAUDS DANS InSb

On peut se représenter simplement la conduction électrique comme l'accélération des électrons par un champ électrique E, interrompue par des collisions que sépare un temps moyen τ, et qui réorientent la vitesse. La variation de vitesse dûe au champ entre deux chocs est en moyenne : $e \vec{E} \tau / m^*$. Les électrons prennent donc une vitesse moyenne d'entraînement $\vec{v_d} = (e\tau/m^*)\vec{E}$; définissant la mobilité μ par $\vec{v_d} = \mu \vec{E}$ on a $\mu = e\tau/m^*$.

A l'état de régime, le champ communique à chaque électron la puissance $e v_d E = \mu E^2$ que celui-ci transfère au réseau (effet Joule). Si les échanges d'énergie entre l'électron et le réseau sont peu probables, l'électron prend une énergie moyenne supérieure à celle qui correspond à l'équilibre thermique. Dans certaines conditions (vitesse d'entraînement faible devant la vitesse moyenne, collisions entre électrons suffisamment fréquentes) la distribution électronique pourra être décrite par une température T (E) qui sera alors supérieure à celle du réseau T. [5]

Dans l'antimoniure d'indium, la mobilité, à basse température, est beaucoup plus faible que celle calculée en tenant compte des seules interactions avec les phonons. On observe aussi qu'elle croit jusque vers 80°K, température pour laquelle les phonons commencent à intervenir. On considère en général que la mobilité est limitée par les collisions sur des impuretés ionisées, encore que les théories actuelles n'expliquent pas parfaitement les valeurs mesurées, et particulièrement leur variation en fonction de la température [50].

Les collisions sur les impuretés ionisées sont élastiques: elles réorientent la quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ de l'électron, sans modifier son énergie. Le temps de relaxation corres-

pondant, $\tau_I = (m^*/e)\,\mu$ est de $0{,}8.10^{-12}$ sec pour une mobilité de 10^5 cm² volt^{-1} sec^{-1}.

Le transfert d'énergie au réseau se fait par collisions avec les phonons. Si les températures (de réseau et cinétique) sont basses, la contribution principale est celle des phonons acoustiques avec lesquels les électrons interagissent soit par le potentiel de déformation,[52] soit par le potentiel piézoélectrique [45]. Le temps de relaxation de l'énergie ($\tau_\varepsilon \approx 10^{-7}$ secondes [54]) est beaucoup plus long que celui de la quantité de mouvement.

Un troisième phénomène doit être considéré : les collisions électron-électron qui permettent des échanges d'énergie entre électrons pouvant conduire à l'établissement d'une température. Les temps correspondants τ_{ee} sont de l'ordre de 10^{-10} secondes [45].

Supposons par exemple un champ de 0,5 V/cm. Ecrivons que l'énergie fournie par le champ est égale à celle cédée au réseau :

$$\mu e E^2 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\Big)_{rés.} = (\varepsilon - \varepsilon_0)/\tau_\varepsilon \qquad \text{(III-1)}$$

(ε_0 représente la valeur d'équilibre). Avec les valeurs proposées ci-dessus, on trouve pour $\varepsilon - \varepsilon_0$ une valeur correspondant à une élévation de température d'environ 20°K. La vitesse d'entraînement, $\mu E = 0{,}5.10^5$ cm/sec, est très inférieure à la vitesse moyenne qui est de $1{,}4.10^7$ cm/sec pour $\varepsilon/k \approx 20$°K: la distribution électronique est presque isotrope.

Dans ce cas où les temps de réorientation de la vitesse et d'échange d'énergie entre électrons sont nettement plus faibles que le temps d'échange d'énergie avec le réseau, l'état de régime est bien décrit par une "température cinétique" $T(E) = \varepsilon/k$.

Au contraire, la notion de température cinétique est fréquemment insuffisante. Il en est ainsi par exemple quand, à température élevée, le rôle des phonons optiques n'est plus

négligeable pour la mobilité et les échanges d'énergie avec le réseau. Les chocs contre ces phonons étant très inélastiques, la réorientation de la vitesse et la diminution de l'énergie iront de pair, conduisant à une distribution anisotrope. D'autre part, si les chocs sont assez fréquents, la perte d'énergie au réseau pourra être aussi rapide que les échanges d'énergie électron-électron, empêchant l'établissement d'une "température".

x x

x

B - MESURE DE LA TEMPERATURE CINETIQUE PAR LA R.E.S.

La méthode est fondée sur la variation de g^* en fonction de l'énergie de l'électron de conduction. Nous avons étalonné le "thermomètre" g^* en étudiant la variation de g^* en fonction de la température T (au sens usuel) de l'échantillon.

1 - Variation de g^* avec l'énergie

La non parabolicité de la bande de conduction conduit à une variation de g^*, comme d'ailleurs de m^*, avec l'énergie $\mathcal{E}$ de l'électron dans la bande. Prolongeant les travaux de Kane [22] et de Roth et al. [8], Lax et al. [39] ont calculé cette variation. Pour les petites valeurs de $\mathcal{E}$, ils trouvent :

$$g^*(\mathcal{E}) = g^*(0)\left(1 - \frac{2\mathcal{E}}{\mathcal{E}_g} - \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_g + \Delta}\right) \qquad \text{(III-2)}$$

où $g^*(0)$ correspond à $\mathcal{E} = 0$; $\mathcal{E}_g$ est la largeur de la bande interdite et Δ la séparation par le couplage spin-orbite des bandes de valence à $k = 0$. En présence d'un champ magnétique H orienté le long de Oz, l'énergie $\mathcal{E}$ est donnée par :

$$\mathcal{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{p_z^2}{2m^*} + g^*\beta\vec{S}.\vec{H} \qquad \text{(III-3)}$$

où n est le niveau de Landau occupé par l'électron, p_z sa quantité de mouvement le long de Oz et ω_c la fréquence cyclotron.

2 - Valeur de g^* en fonction de la température du réseau T

La distribution électronique étant dégénérée à basse température ($T < T_F$) l'énergie de Fermi et donc le facteur g

ne varient pas avec T. Au contraire si $T \gtrsim T_F$, g^* est modifié. Pour T compris entre la température de Fermi T_F et la "température de Landau" $\hbar \omega_c / k$, seul le terme $p_z^2/2m^*$ de (III-2) s'équipartirait, donnant à l'énergie moyenne une contribution $(1/2)\, kT$. Mais quand la température T surpasse, et T_F , et $\hbar \omega_c / k$, l'énergie moyenne tend vers $(3/2)\, kT$; ; nous prévoyons donc une relation linéaire entre g^* et T pour des températures suffisamment élevées.

Dans le champ de 500 gauss, $h \omega_c / k$ vaut 5,7°K; la température de Fermi, déterminée par la méthode indiquée ci-dessous est $T_F = 7{,}2$°K, ce qui correspond à $n = 1{,}4.10^{14}\,cm^{-3}$.

Description de la mesure

Le champ est mesuré par un marqueur à protons, la fréquence par une cavité de référence, la température par une résistance au carbone Allen-Bradley; les mesures sont faites à température croissante, le réchauffage étant obtenu électriquement.

Résultats

Ils sont présentés sur la figure 9. On trouve une variation linéaire pour $T \gtrsim 9$°K, ce qui est conforme aux prévisions. L'extrapolation de la droite à 0°K donne $g^* = -51{,}4$. Cette valeur correspond au minimum de la bande de conduction dont l'énergie est, abstraction faite du spin, $\mathcal{E} = \hbar \omega_c / 2$. La valeur correspondant à $\mathcal{E} = 0$ est :

$$g^* = -51{,}5 \qquad \text{(III-4)}$$

Prenant $\mathcal{E}_g = 0{,}236$ ev, (réf.43) et $\lambda = 0{,}9$ ev (réf.22) nous tirons alors de (III-2) :

$$g^*(T) - g^*(0) = 6{,}3.10^{-2} T \qquad \text{(III-5)}$$

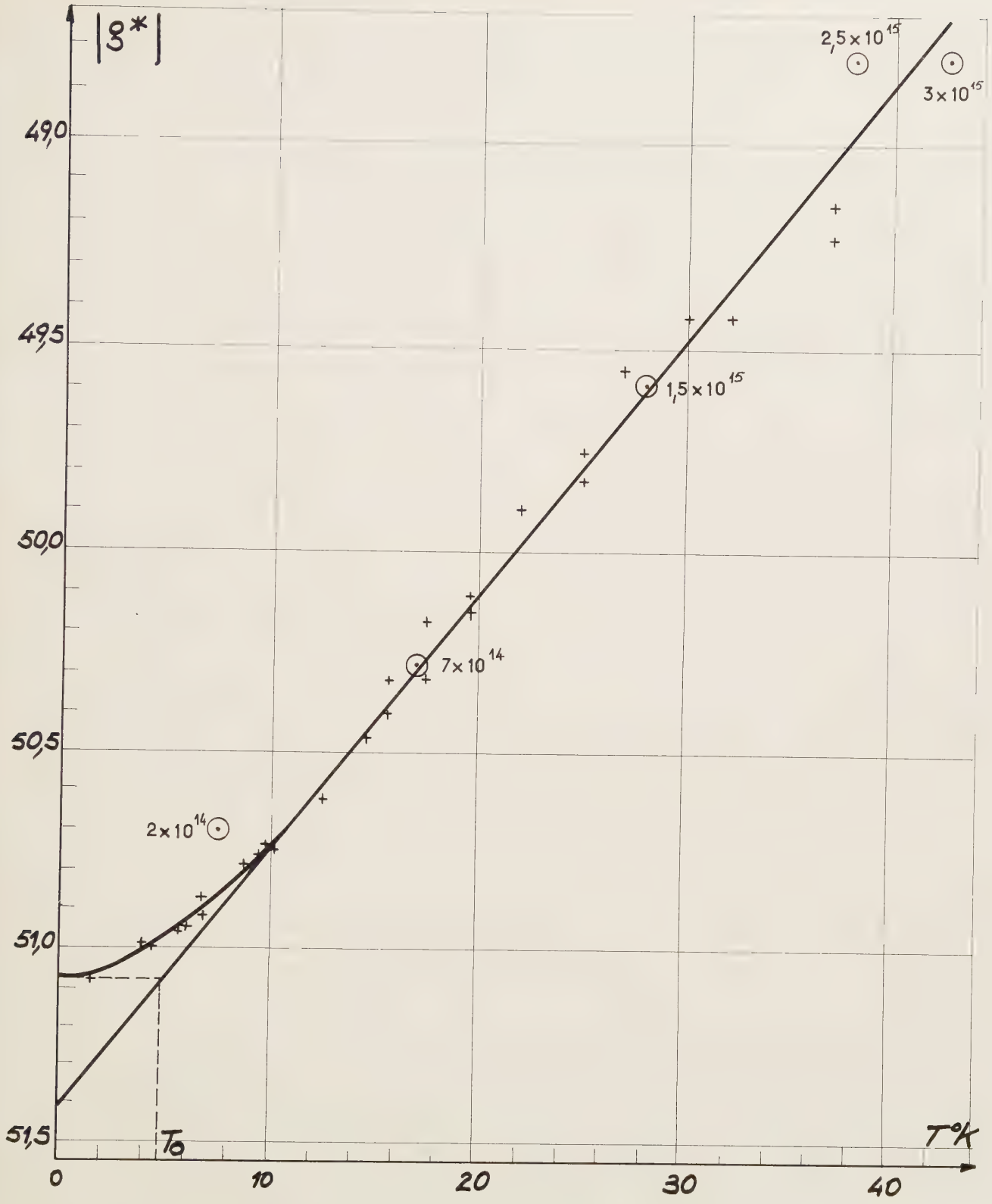


Fig. 9 - VARIATION DE g^* EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.
Nos résultats expérimentaux pour un échantillon sont figurés par les croix ; ils sont interpolés par une droite de pente $dg^*/dT = 6,50 \cdot 10^{-2}$, à comparer avec la pente théorique $6,25 \cdot 10^{-2}$.
L'écart par rapport à la droite, aux basses températures, s'explique par la dégénérescence des électrons ; l'extrapolation à $T = 0$ détermine la température de Fermi $T_F = \frac{3}{2} T_o$.

Les points cerclés correspondent aux mesures de Bemski sur des échantillons différant en nombre d'électrons par cm^3 (porté sur le graphique) et donc en température de Fermi T_F. En abcisse, on porte, non pas T, température de l'expérience ($T < 4,2°$ K), mais $\frac{2}{3} T_F$.

Ceci est en bon accord avec la pente de la droite expérimentale: $6{,}5.10^{-2}$.

Nous avons aussi porté sur la figure les points cerclés correspondant aux mesures de Bemski sur des échantillons de concentrations différentes, à basse température. Le g^* pour une distribution dégénérée de température de Fermi T_F est le même que pour une distribution non dégénérée à la température $T = (2/3)\,T_F$, l'énergie étant la même dans les deux cas. Les points cerclés, portés ainsi qu'il est indiqué dans la légende, devraient donc s'aligner sur la droite indiquée. L'accord est satisfaisant.

Quand T tend vers zéro, g^* prend la valeur correspondant à l'énergie de Fermi kT_F , celle qu'aurait une distribution non dégénérée à la température $T_0 = 2/3\,T_F$. T_0 s'obtient aisément par la construction indiquée sur la figure 9; on obtient ainsi les valeurs citées (page 68) pour la température de Fermi et la concentration en donneurs. Ainsi , outre le "thermomètre" que nous allons utiliser dans la suite, la mesure de g^* nous fournit une méthode pour déterminer la concentration en donneurs. Cette méthode ne nécessite aucun contact électrique sur l'échantillon, dont les dimensions peuvent être très petites (quelques mm^3).

3 - Température cinétique en fonction du champ électrique

Une fois connue la relation entre g^* et T , la mesure de g^* en fonction du champ électrique appliqué à l'échantillon fournit la température cinétique T (E). Dans cette expérience la température de réseau T est constante et égale à 1,7°K. L'échantillon est représenté sur la figure 9 A. Les fils d'amenée de courant et ceux de mesure de la différence de potentiel (les plus rapprochés) sont soudés à l'aide d'une soudure non supraconductrice [44] afin d'éviter l'observation de signaux parasites au spectromètre hyperfréquence. L'échantillon repose

sur le fond de la cavité de mesure (représentée figure 6) qui est percé de trous pour les connexions électriques. Pour des raisons de commodité, le champ électrique est perpendiculaire au champ magnétique H_0 .

En même temps que g^*, on mesure la résistance de l'échantillon, d'où on tire la mobilité, puisque le nombre d'électrons est connu d'après les expériences décrites plus haut.

La variation de $T(E) - T(0)$ en fonction du champ électrique E est représentée sur la figure 9 A. Pour les faibles valeurs de E, on observe une dépendance quadratique comme on s'y attend indépendamment du mécanisme d'échange d'énergie avec le réseau. En effet, la variation de température s'obtient en écrivant que l'énergie fournie par le champ $\mu e E^2$ est égale à celle cédée au réseau. Pour E faible, la mobilité peut être considérée comme constante et les pertes au réseau, nulles à l'équilibre, sont proportionnelles à l'élévation de température si celle-ci est petite. Nous aurons :

$$\mu E^2 = A\left[T(E) - T\right] \qquad \text{(III-6)}$$

d'où la dépendance quadratique.

Pour des champs plus élevés, l'accroissement de température devient plus lent.

La figure 9 B représente la variation de la mobilité en fonction de la température effective $T(E)$. Pour de faibles valeurs de l'accroissement de température, la mobilité ne change guère; ceci est dû à ce que la distribution électronique est alors dégénérée ($T_F = 7{,}2\,°K$) : les électrons responsables de la conduction ont en effet l'énergie de Fermi, qui est alors indépendante de la température; la mobilité le sera également (voir les formules détaillées dans Sladek, réf. [45]).

Pour les valeurs plus élevées de $T(E)$, la mobilité peut être décrite par la loi empirique :

$$\mu(E) \sim T(E)^{0,53} \qquad \text{(III-7)}$$

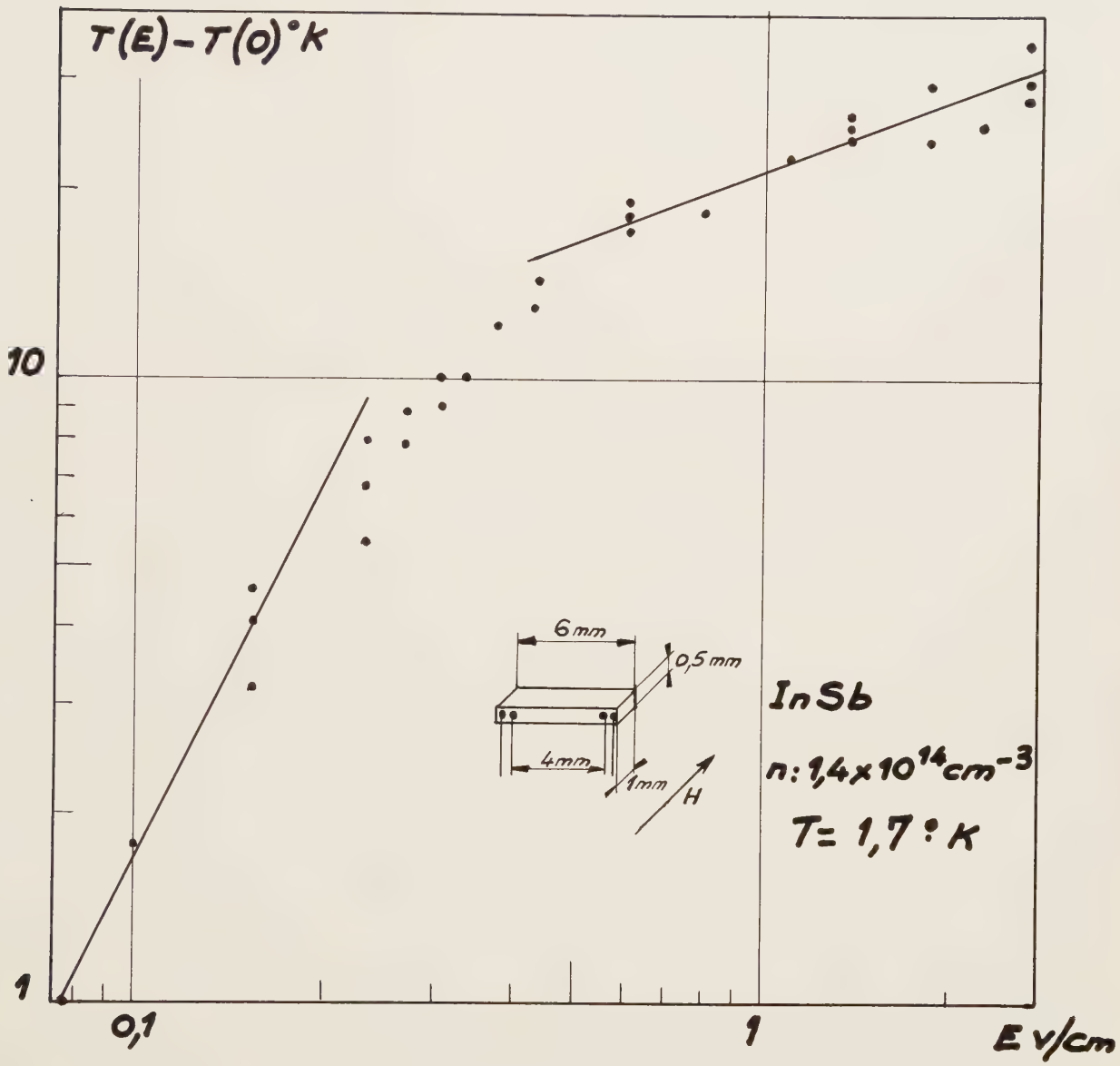


Fig. 9 A - L'élévation de température effective, T (E) - T (O), en fonction du champ électrique E.

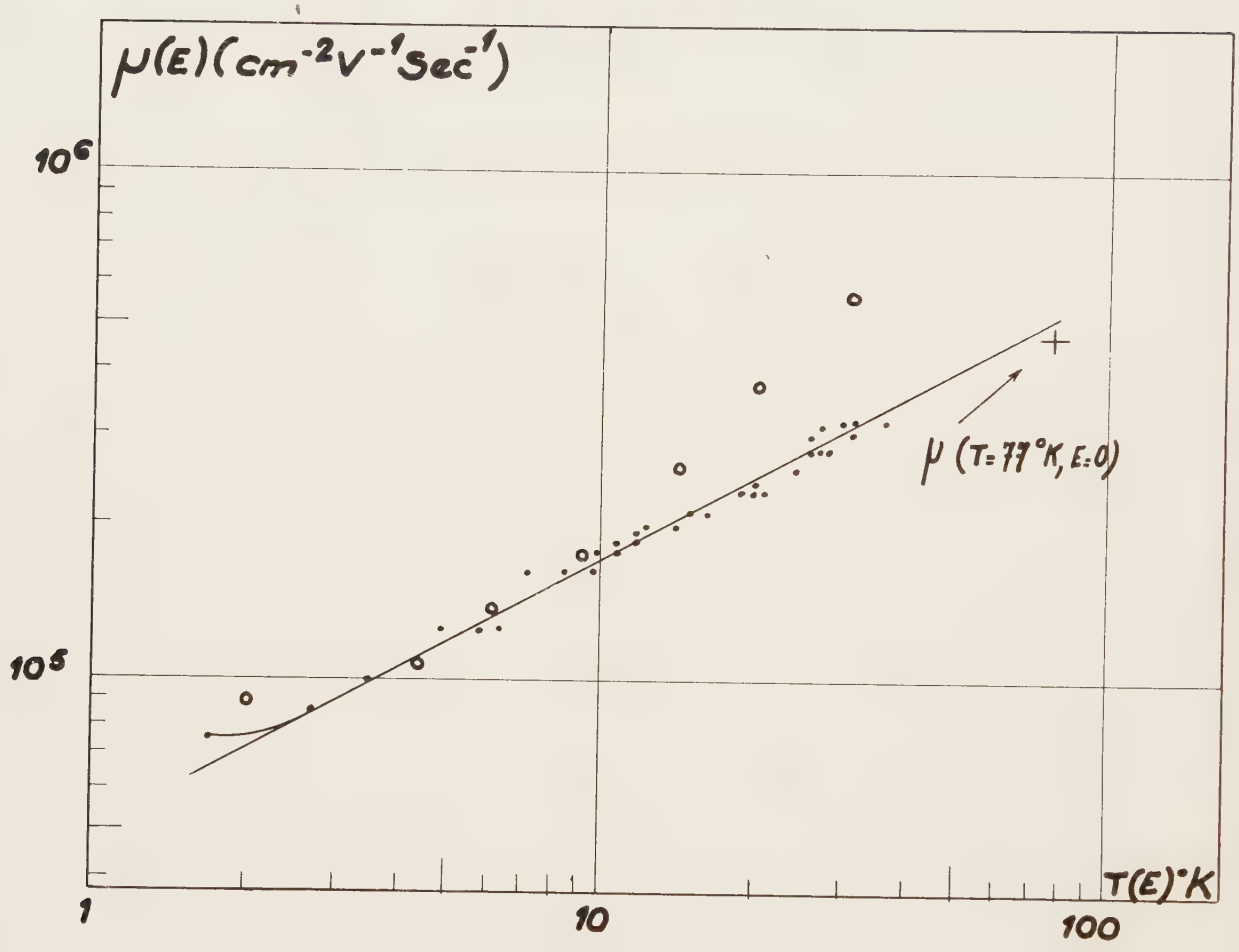


Fig. 9 B - Variation de la mobilité avec la température effective T (E). Nos résultats sont figurés par des points. Les cercles correspondent aux valeurs calculées à partir de la théorie de Takimoto, pour $3,1.10^{14}$ centres ionisés et $1,4.10^{14}$ électrons par cm^3.

4 - Discussion des résultats

a) Nous avons comparé la variation de la mobilité à celle que prédit la théorie de la diffusion sur des impuretés ionisées.

En première approximation, ce mécanisme conduit à $\mu \sim T^{1,5}$, mais cette approximation n'est pas valable pour InSb à basse température. Nous avons calculé la mobilité prédite suivant la théorie de Takimoto [46], avec la valeur déterminée plus haut pour le nombre de donneurs $n = 1,4.10^{14} cm^{-3}$, le nombre d'impuretés ionisées étant ajusté à $N_I = 3,4.10^{14} cm^{-3}$ †. On voit (fig. 9 B) que l'accord n'est pas excellent. Remarquons que dans le cas où la mobilité ne dépend que des impuretés, sa variation doit être la même, que la température des électrons soit obtenue par chauffage électrique ou par élévation de la température du réseau ; (Cf. la mobilité ohmique à 77°K, fig. 9 B).

b) Comparons maintenant la variation de la température $T(E)$ en fonction du champ électrique E, aux valeurs obtenues en égalant l'énergie $e\mu E^2$ fournie par le champ à celle cédée au réseau. Pour des phonons acoustiques, celle-ci est donnée par :

- potentiel de déformation [52] :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \sim (T(E) - T) \times T(E)^{1/2} \qquad \text{(III-8)}$$

- potentiel piézoélectrique [53] :

---

† La théorie de Takimoto s'applique à une distribution non dégénérée, et ne vaut donc que pour $T(E) \gtrsim T_{F_1}$, soit ici dès que $T(E) \approx 4 - 5°K$. En effet, si $T_F = 7,2°K$ lorsque $T = 0$, on sait que T_F diminue quand la température, ici $T(E)$, lui devient comparable.

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \sim (T(E) - T) \times T(E)^{-1/2} \qquad \text{(III-9)}$$

Avec la variation de mobilité mesurée $\mu \sim T(E)^{0,5}$, l'équation (III-8) conduit à $[T(E) - T] \sim E^2$ approximativement; (III-9) donne une variation encore plus rapide; ni l'un ni l'autre de ces deux mécanismes n'explique donc la lenteur de l'accroissement de la température $T(E)$ quand celle-ci devient supérieure à 8° environ. Un calcul d'ordre de grandeur montre que les phonons optiques pourraient intervenir à des températures peu supérieures, mais l'étude de cette question n'a pas été développée.

c) La connaissance de $T(E)$ nous permet d'obtenir le temps $\tau_\mathcal{E}$ de perte d'énergie au réseau. Suivant (III-1), nous aurons

$$\tau_\mathcal{E} = \frac{k[T(E) - T]}{\mu e E^2}$$

Nous trouvons ainsi $\tau_\mathcal{E} = 2.10^{-7}$ sec à bas champ (quelques dixièmes de volts), en bon accord avec les mesures de Peskett et Rollin [54] . Aux champs et températures effectives plus élevés, $\tau_\mathcal{E}$ diminue rapidement; par exemple, pour $E = 1\ v/cm$, $T(E) \approx 20°K$, et $\tau_\mathcal{E} \approx 2.10^{-8}$ sec.

d) Notons pour finir que les conditions dans lesquelles nous mesurons la mobilité sont a priori critiquables : d'une part nous opérons dans un champ magnétique transverse, d'autre part l'échantillon est polycristallin et peut donc donner lieu à des effets de joints de grains.

Nous avons mesuré la mobilité en champ magnétique nul. La mobilité ohmique observée est la même qu'en présence de champ. Par contre, la variation en fonction de E est plus forte. Cependant les différences ne dépassent guère 20 %, et l'allure générale reste inchangée. De plus, nos résultats pour la mobilité sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Zylbersztejn [47] en l'absence de champ magnétique, sur des échantillons monocristallins.

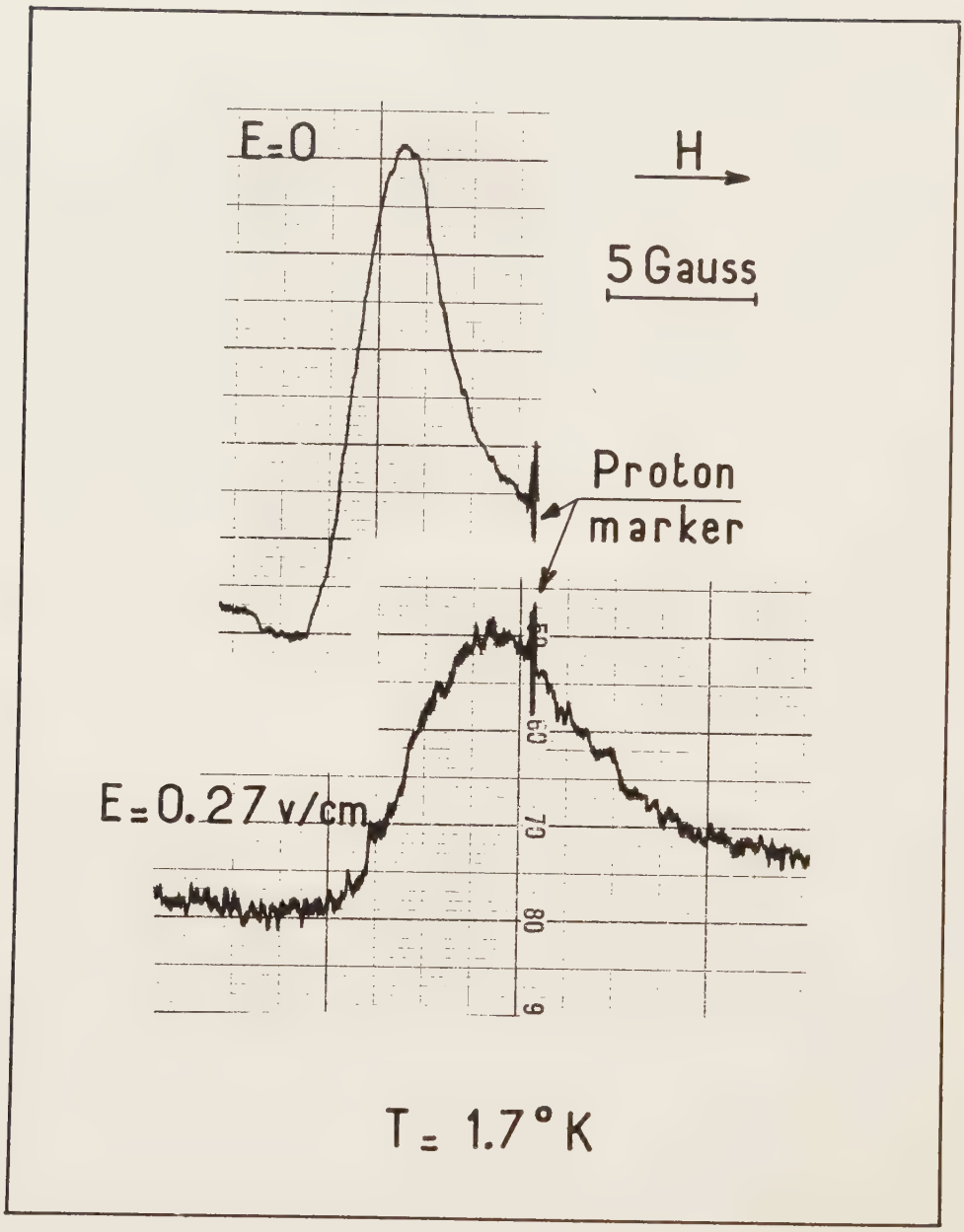


Fig. 9 C - La résonance électronique (dérivée de la dispersion) en l'absence, puis en présence, de champ électrique. Le chauffage de l'énergie cinétique élargit et déplace la raie [T (E) ≈ 7° K]. La température de spin, inversement proportionnelle au produit de la hauteur par le carré de la largeur du signal, n'est guère accrue en présence de champ. (Le gain est doublé pour l'enregistrement en présence de champ).

É - APPLICATION A LA RESONANCE MAGNETIQUE

1 - Résonance électronique

La littérature donne peu de renseignements, aussi bien sur la forme et la largeur de raie que sur le temps de relaxation. Bemski [5] a observé des résonances isotropes de largeur croissante en fonction de la concentration électronique dans l'échantillon. Clark et Feher [11] ont estimé de façon indirecte, au moyen de la polarisation nucléaire par électrons chauds, le temps de relaxation électronique en champ magnétique élevé et trouvent pour leur échantillon : $\tau_1 \approx 10^{-7}$ sec.

Nous donnons ici les résultats préliminaires obtenus sur ces questions.

La largeur a été mesurée sur un échantillon, à 130 et à 480 gauss. La raie est sensiblement lorentzienne, et sa largeur croît avec le champ. A 130 gauss la mi-largeur à mi-hauteur est de 0,56 ± 0,1 gauss et passe, pour 480 gauss, à 1,5 ± 0,1. Nous pouvons tenter d'interpréter la largeur comme la somme de deux contributions : une largeur proportionnelle au champ, due à une distribution des facteurs g dans l'échantillon, dont l'origine serait une concentration électronique inhomogène; et un élargissement dû au T_1 supposé indépendant du champ, et qu'on trouve alors être de l'ordre de 0,22 gauss, ce qui donne $T_1 \approx 10^{-8}$ sec.

En présence d'un champ électrique, la largeur de raie s'accroît à peu près proportionnellement à $T(E)$ (fig. 9C); nous attribuons cet effet à un chauffage inhomogène de l'échantillon, causé encore par une concentration électronique inhomogène. La polarisation nucléaire confirme d'ailleurs que le chauffage est inhomogène., (voir ci-dessous). D'autres explications doivent être écartées : diminution du temps de relaxation de spin, ou

bien répartition des g^* reflétant la distribution d'énergie cinétique. La première n'est guère conciliable avec les largeurs différentes observées suivant que le chauffage est électrique $T(\varepsilon)$ ou de réseau T. Quant à la deuxième, la distribution d'énergie correspond bien à des largeurs de plusieurs gauss, mais les chocs entre électrons conduisent à un important rétrècissement par le mouvement ($\tau_{ee} \approx 10^{-10}$sec.); d'ailleurs ici encore, on s'expliquerait difficilement que la largeur soit différente suivant l'origine du chauffage (électrique ou de réseau).

L'observation de la résonance en présence d'un champ électrique fournit aussi des renseignements sur le mécanisme de relaxation. Si la relaxation se fait par couplage spin-orbite, on s'attend [48] à ce que la température de spin T_S croisse avec la température cinétique des électrons. Au contraire en cas de relaxation par interaction avec des centres paramagnétiques à court temps de relaxation, T_S ne serait pas modifiée par le champ électrique. Nos premières expériences semblent indiquer que des centres paramagnétiques interviennent dans la relaxation (fig. 9C).

2 - Chauffage par le champ hyperfréquence

2 - a) Une onde électromagnétique incidente sur une plaque épaisse conductrice y crée des champs électrique et magnétique dans le rapport :

$$\frac{E}{H} = R_S (1+j) \qquad \text{(III-10)}$$

où R_S est la résistance de surface : $R_S = \rho/\delta$; ρ est la résistivité, et δ l'épaisseur de peau [49] égale à $\sqrt{\rho/\pi f \mu}$, f est la fréquence et μ la susceptibilité magnétique, celle du vide étant $\mu_0 = 4\pi .10^{-7}$. (Nous utilisons le système M.K.S. rationalisé).

E et H décroissent exponentiellement quand on pénètre dans la plaque. Calculons leur rapport pour $\rho = 0{,}5\,\Omega cm$, $f = 36\,kMHz$, $\delta = 0{,}18mm$, valeurs correspondant à nos expériences ($n = 1{,}4.10^{14} cm^{-3}$, $\mu = 8.10^{4} cm^2 v^{-1} sec^{-1}$, $\tau_I = 0{,}7.10^{-12}$) :

$$\left| \frac{E}{H} \right| = \sqrt{2}\ \frac{\rho}{\delta} = \sqrt{2} \times \frac{0{,}5.10^{-2}}{0{,}18.10^{-3}} = 39$$

où E est en volts par mètre, et H en $\left[4\pi .10^{-3} \text{oerstedt} \right]$.

Soit encore :

$$\left| \frac{E}{H} \right| \approx 31 \text{ volt } cm^{-1} \text{ gauss}^{-1} \qquad \text{(III-11)}$$

Nous verrons qu'on obtient aisément des champs électriques de quelques volts par cm, capables d'élever de dizaines de degrés la température cinétique des électrons. Le mécanisme de chauffage est le même que pour un champ statique. En effet, la période du champ est longue en ce sens qu'elle est supérieure au temps de relaxation τ_I de la quantité de mouvement ($\omega \approx 0{,}2.10^{12}$; $\tau_I \approx 10^{-12}$sec.). Elle est d'autre part très inférieure au temps de relaxation de l'énergie ($\tau_\varepsilon \approx 10^{-7}$ sec) si bien que la température cinétique et la mobilité ne suivent pas les oscillations du champ.

Aux fréquences plus élevées, ($\omega \gtrsim \frac{1}{\tau_I}$), la partie réelle de la conductibilité $\frac{1}{\rho}$ diminuerait [53] , la puissance dissipée et le chauffage également.

Les calculs doivent d'ailleurs être modifiés aux fréquences élevées pour tenir compte d'un effet distinct du précédent : l'apparition d'un courant de déplacement appréciable. L'équation de Maxwell en régime sinusoïdal :

$$rot\ \vec{H} = \vec{i} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} = \left(\frac{1}{\rho} + j\omega\varepsilon \right) \vec{E}$$

montre que celui-ci devient comparable au courant de conduction

pour une fréquence $\omega_D /2\pi$ donnée par $\rho \omega_D \varepsilon = 1$, soit :

$$\omega_D = \frac{n_e^2}{m^* \varepsilon} \tau_I = \omega_p (\omega_p \tau_I) ,$$

$\omega_p/2\pi$ désignant la fréquence de résonance plasma. Pour $n = 1,4 .10^{14} cm^{-3}$, $\varepsilon = 16 \varepsilon_0$, $\tau_I = 0,7.10^{-12}$sec, on trouve :

$$\omega_p = 1,4.10^{12} Hz \text{ et } \omega_D = 1,4.10^{12} Hz$$

La fréquence à laquelle nous opérons étant $\omega \approx 1/6\, \omega_D$ nous négligeons le courant de déplacement.

Considérons maintenant une plaque d'épaisseur $d \lesssim \delta$. Les phénomènes précédents y sont atténués. Alors que le courant total par unité de surface de la plaque épaisse était donné par $I = H_i$, où H_i représente le champ magnétique à la surface, on montre [49] que l'on a ici :

$$I \approx 2 H_i \left(\frac{d}{\delta}\right)^2 \qquad \text{(III-12)}$$

Le champ E, inhomogène encore, sera :

$$E \approx \rho \frac{I}{d} \approx 2 \left(\frac{d}{\delta}\right) R_s H_i \qquad \text{(III-13)}$$

2 - b) Examinons le cas d'un échantillon placé dans une cavité résonnante; prenons par exemple une plaquette de 2 x 2 x 0,2mm^3, posée sur le fond de la cavité T 104. Elle absorbe la majeure partie de la puissance et contrôle donc le facteur de qualité Q. En effet la puissance absorbée par une aire de paroi S est proportionnelle à $S\rho/\delta$, donc à $S\sqrt{\rho}$; la paroi de cuivre a une résistivité de $10^{-6}\ \Omega$ cm, et une surface de 5.10^2mm^2; le rapport des pertes P dans InSb et Cu est donc :

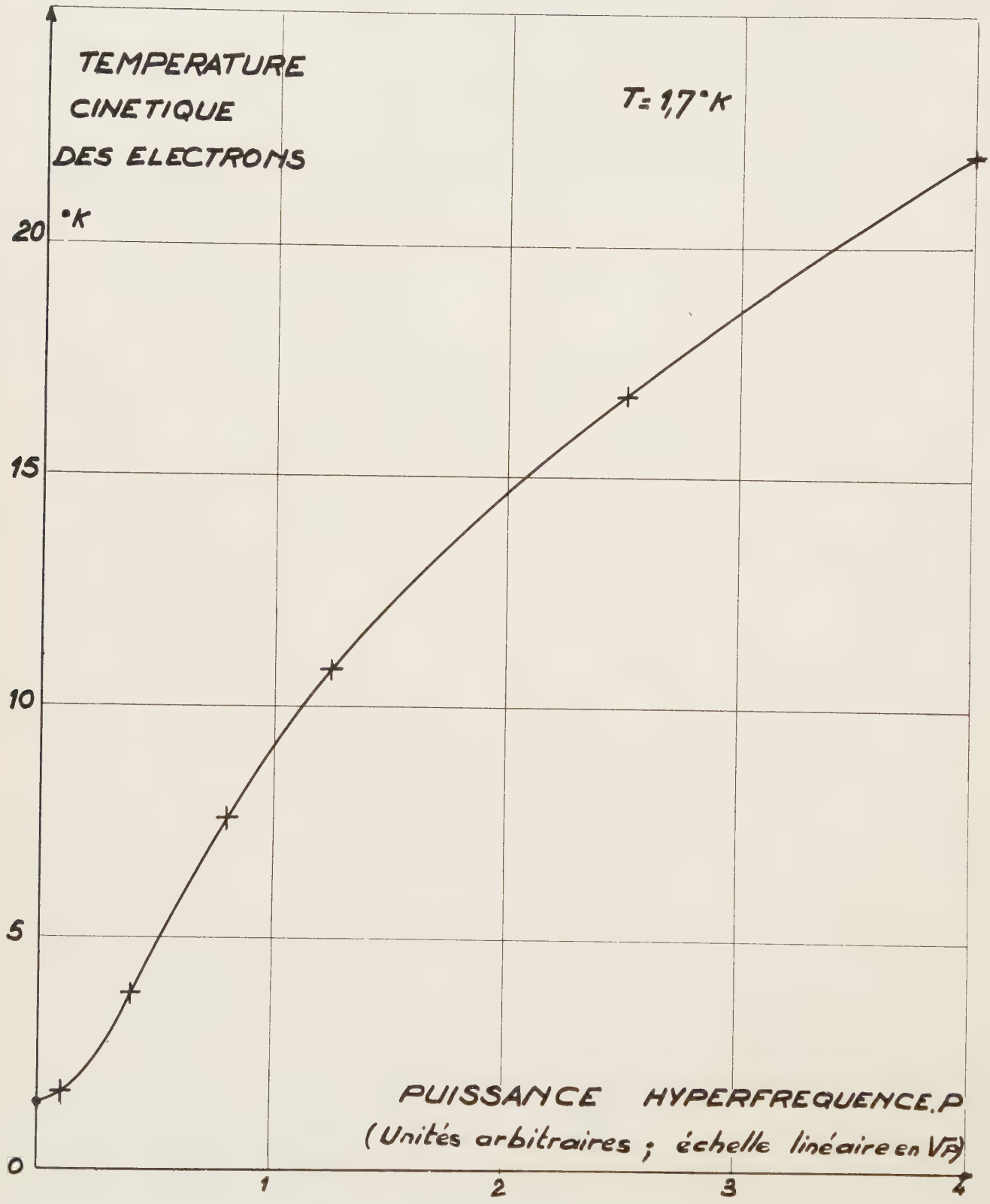

TEMPERATURE
CINETIQUE
DES ELECTRONS
°K
T= 1,7°K
20
15
10
5
0
1
2
3
4
PUISSANCE HYPERFREQUENCE P
(Unités arbitraires ; échelle linéaire en V²)

Fig. 10

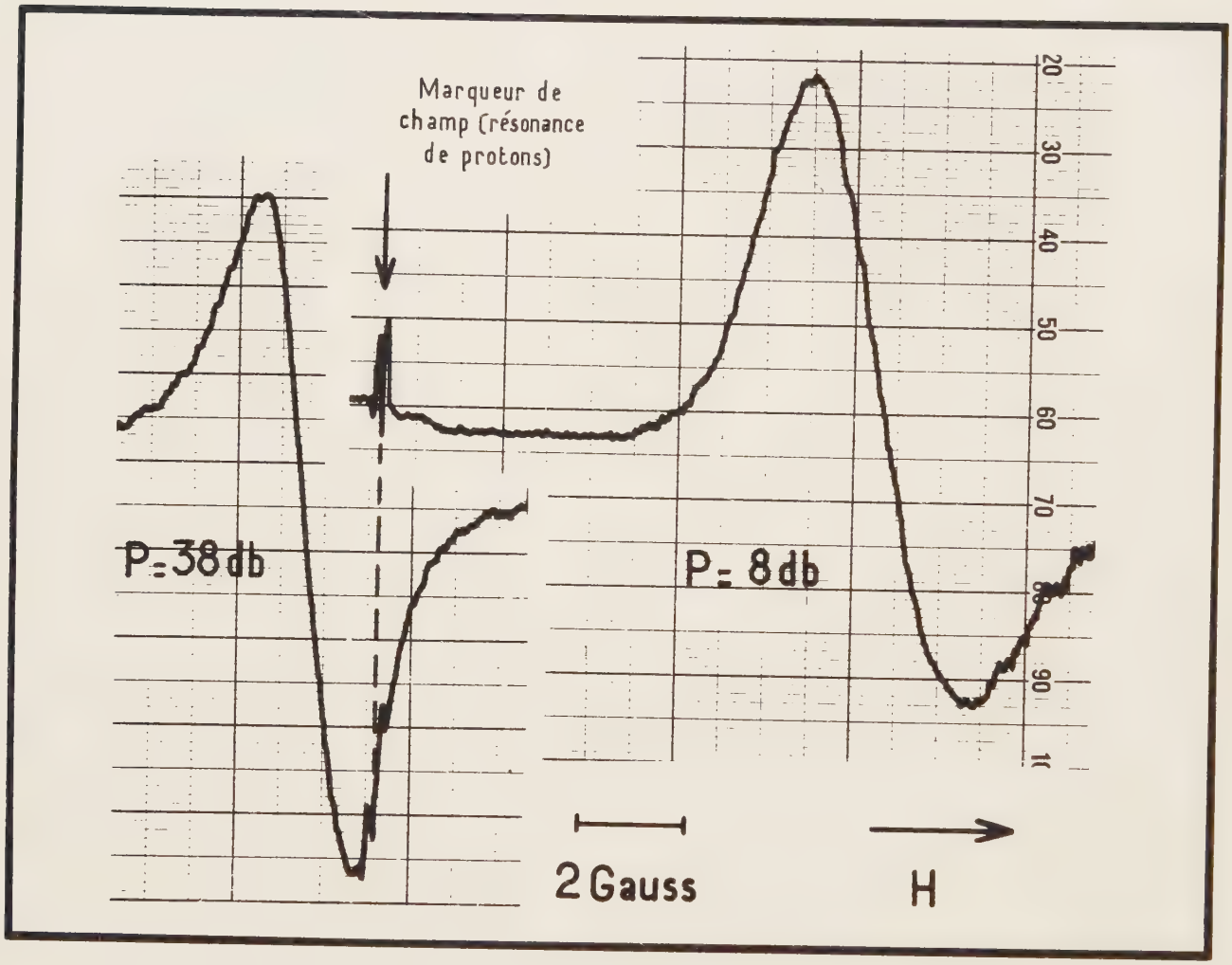


Fig. 11 - CHAUFFAGE DE L'ENERGIE CINETIQUE DES ELECTRONS par le champ électrique hyperfréquence associé au champ magnétique hyperfréquence qui sert à observer la résonance électronique. La puissance incidente est 1 µW à gauche, 1 mW à droite. Le déplacement correspond à une élévation de température cinétique de 20° K environ. (f = 36 k M Hz. T = 1, 7° K).
(A droitre, le gain a été divisé par 5)

$$\frac{P_{InSb}}{P_{Cu}} \approx \frac{4}{5.10^{2}} \sqrt{\frac{0,5}{10^{-6}}} \approx 6$$

Les Q observés (500 à 1000) sont en accord avec cette estimation.

Nous pouvons donc calculer le champ électrique moyen dans l'échantillon en supposant qu'il correspond à une puissance dissipée dans l'échantillon sensiblement égal à la puissance incidente P_i .

L'épaisseur d étant proche de l'épaisseur de peau, nous aurons :

$$\frac{E_{eff}^{2}}{\rho} V = P_i \qquad \text{(III-14)}$$

où V est le volume de l'échantillon.

Prenant par exemple $P_i = 1\,mW$, il vient :

$$E_{eff} = 0,8\ V/cm \qquad \text{(III-15)}$$

(Le champ magnétique obtenu à partir de (III-15) et (III-11) est bien celui qu'on attend pour une cavité de $Q \approx 500$, ce qui constitue une vérification).

La figure 10 reproduit un enregistrement obtenu dans les conditions du calcul ci-dessus. Pour une puissance incidente $P_i = 1mW$, on observe un déplacement d'une dizaine de gauss, correspondant à $T(E) \approx 20°K$, ce qui donne bien (par comparaison avec le chauffage en présence de champ continu, (fig.9 et 9 A) $E \approx 0,8\ V/cm$.

La figure 11 montre la variation de la température cinétique avec la puissance incidente.

2 - c) Il convient de discuter les causes possibles de l'élargissement en présence d'un champ électrique hyperfréquence. L'une d'elles est l'inhomogénéité de concentration des électrons, comme dans le cas d'un champ électrique statique. On pourrait s'attendre à ce qu'il y en ait une seconde : l'inhomogénéité du champ électrique dans l'échantillon, inhérente à la présente méthode. Cependant cet effet est atténué car les électrons chauds créés en un plan de champ électrique élevé diffusent sur des longueurs appréciables avant de perdre leur énergie, comme le montre le calcul suivant.

Soit τ_I le temps de relaxation de la quantité de mouvement, et τ_ε celui de l'énergie. Les électrons diffusent suivant la loi :

$$x^2 = 2Dt$$

le coefficient de diffusion étant :

$$D = v^2 \tau_I$$

où v est la vitesse de l'électron. La distance moyenne sur laquelle l'électron transporte son énergie sera donc :

$$x^2 = 2D\tau_\varepsilon = 2v^2\tau_\varepsilon\tau_I$$

Supposons $T(\varepsilon) = 20°K$; alors $v \approx 2{,}5.10^2$ cm/sec. La mobilité (fig.9B) est de $2{,}5.10^5$ cm²/volt-sec, d'où $\tau_I = 2.10^{-12}$; τ_ε, déterminé plus haut, vaut 2.10^{-8} sec. environ. D'où :

$$\sqrt{x^2} = 7.10^{-2}\text{mm}$$

Une autre contribution à l'homogénéité du chauffage vient de ce que, la mobilité croissant avec la température effective, la répartition du champ électrique est perturbée : le champ diminue relativement plus dans les régions où $T(\varepsilon)$ est plus élevé.

L'expérience montre effectivement que l'élargissement observé

en chauffage hyperfréquence est du même ordre, à échantillon égal, qu'avec un champ électrique statique.

2 - d) Pour vérifier que les phénomènes observés sont bien dûs au chauffage par un champ électrique, nous avons réduit en poudre un échantillon; la dimension des grains était inférieure à 40 microns, soit un cinquième de l'épaisseur de peau environ. La pulvérisation crée des contraintes qui élargissent considérablement la raie, aussi avons-nous fait un recuit sous vide, à 140°C, pendant deux heures. L'élargissement résiduel de la raie était de 40 % seulement. Comme prévu, déplacement et élargissement ne se produisent alors que pour des puissances très supérieures à celles antérieurement nécessaires (cinquante fois environ).

Aucune saturation de la raie n'a été observée, ce qui est en accord avec l'estimation du temps de relaxation faite plus haut (page 73).

3 - Polarisation nucléaire

3-a) Clark et Feher [11] ont montré que l'échauffement de la température cinétique conduisait à une polarisation nucléaire; suivant le mécanisme proposé par Feher, il s'agit d'un effet très proche de l'effet Overhauser; simplement au lieu de créer une différence de température entre les spins et l'énergie cinétique par saturation de la résonance électronique, on la provoque par élévation de la température cinétique. Les résultats de Feher ne sont pas encore bien compris [56] ; en particulier, les polarisations obtenues sont très inférieures à ce que prédit le calcul, compte tenu de la "fuite" calculée. Un effet spectaculaire de l'application d'un champ électrique est le raccourcissement des temps de relaxation nucléaires (tableau 4).

Tableau 4 - Relaxation nucléaire

Noyau	T_1 (heures)	T_1' heures	$\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'}\right]^{-1}$ heures	T_1'' (heures)
^{115}In	6,0	3,5	8,4	10
^{121}Sb	12,5	5	8,3	3,5
^{123}Sb	38	10	13,5	12

- T_1 est mesuré en l'absence de champ électrique

- Pendant la mesure de T_1' on applique à l'échantillon un champ de 0,9 V/cm (mesures de Clark et Feher [11]. T = 4,2°K.)

- T_1'' est la contribution au temps de relaxation correspondant à $4.10^{15} cm^{-3}$ électrons, dont la température cinétique est de 20°K.

Il nous semble que ceci pourrait être dû à une contribution des électrons de conduction ($n = 4.10^{15} cm^{-3}$) fortement accrue par l'élévation de $T(\varepsilon)$. On sait en effet que la vitesse de relaxation par les électrons de conduction est proportionnelle à leur température. Or le raccourcissement observé (tableau 4) correspond à des contributions de la dizaine d'heures qu'on obtient (voir chapitre II) pour une température électronique de 20 degrés environ; c'est l'ordre de grandeur des températures atteintes. Cette interprétation ne peut cependant être acceptée sans réticences , car, si elle donne des ordres de grandeur corrects, elle ne fournit pas pour les rapports des temps de relaxation (en particulier pour les deux isotopes de Sb) des valeurs en accord avec l'expérience.

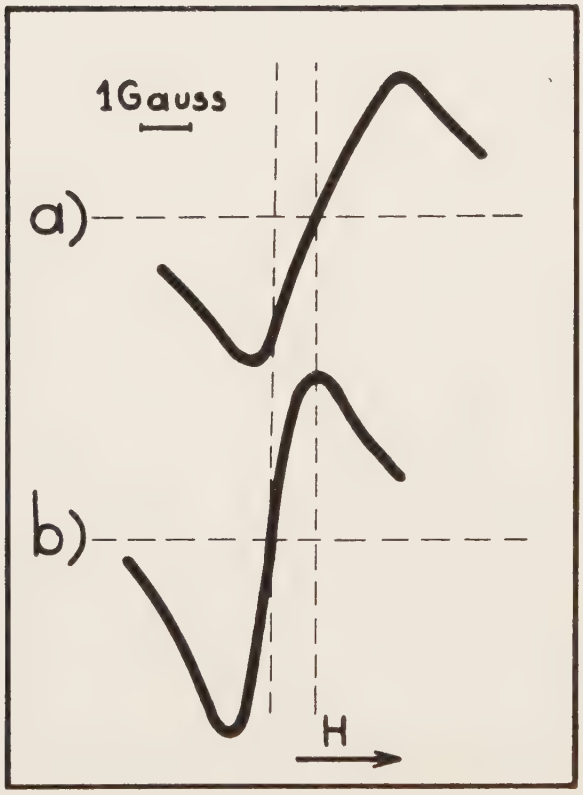


Fig. 12 - POLARISATION NUCLEAIRE PAR CHAUFFAGE DE L'ENERGIE CINETIQUE DES ELECTRONS. a) Après chauffage des électrons en champ élevé, conduisant à une polarisation nucléaire inhomogène, la résonance électronique est déplacée et élargie. b) Une fois les polarisations nucléaires détruites par saturation, la raie de résonance électronique reprend sa place et sa largeur initiales.

Nous avons entrepris l'étude de la polarisation par électrons chauds pour tenter d'obtenir des renseignements complémentaires grâce à des méthodes d'observation nouvelles. Une des difficultés des expériences de Feher réside dans l'inhomogénéité des échantillons. L'observation par déplacement Overhauser permet de déceler aisément celle-ci. En sa présence, les déplacements pour différentes parties de l'échantillon sont différents, ce qui conduit à un élargissement de la raie, aisément observable, disparaissant après saturation des spins nucléaires (figure 12). Le fait de pouvoir observer des échantillons petits doit aussi permettre de meilleures homogénéités. Enfin, l'utilisation du champ électrique hyperfréquence évite toutes les complications qu'entraîne la présence de soudures : champ électrique inhomogène, injection de porteurs si les contacts sont partiellement redressants. Les études sur ces questions seront poursuivies.

3 - b) Effet Overhauser

Comme nous l'avons vu, il semble très difficile d'éviter un chauffage important des électrons si on tente de saturer leur résonance électronique, même pour des échantillons en poudre fine. Il serait souhaitable d'opérer à fréquence plus faible, mais on se heurtera alors à des problèmes de sensibilité de détection.

L'échauffement vient compliquer encore l'obtention de l'effet Overhauser. Car, alors qu'on cherche à rendre différentes la température cinétique et la température de spin en augmentant cette dernière par saturation de la résonance magnétique , le champ électrique va, lui, augmenter la température cinétique, diminuant l'effet recherché. Il rendra d'autre part la saturation plus difficile par l'élargissement de la raie qu'il provoque, ainsi qu'on l'a exposé ci-dessus.

Il est difficile de rendre quantitatives ces considérations :

d'une part, ne connaissant pas la valeur du temps de relaxation τ_1 du spin électronique, nous ne pouvons évaluer le coefficient de saturation; d'autre part, la polarisation par chauffage n'étant pas bien comprise actuellement, nous ne savons pas comment le chauffage modifiera l'effet Overhauser.

Si cependant, nous prenons pour τ_1 la valeur estimée plus haut : 10^{-8} sec., nous trouvons, pour un champ tournant de 140 mgauss un coefficient de saturation $s = 7.10^{-2}$. Avec les valeurs des temps de relaxation (chap.II) correspondant à $n = 1,4.10^{14} cm^{-3}$ electrons, cela conduit à une polarisation multipliée par -13, qu'on détectera avec un rapport signal sur bruit de 6. Un élargissement d'un facteur deux diminue d'autant le coefficient de saturation et l'accroissement prédit.

Par comparaison avec la polarisation obtenue par chauffage en champ élevé, nous pensons que l'effet de chauffage cinétique dans une plaquette donne une contribution à la polarisation de l'ordre de 5 à 10. De signe opposé à la polarisation Overhauser, elle diminuerait la polarisation totale, déjà faible, au point de la rendre indécelable.

Dans l'échantillon en poudre, la raie est plus large de 40 %, ce qui conduit à $s = 5.10^{-2}$, en admettant que le temps de relaxation électronique est inchangé. L'effet du chauffage est plus faible que précédemment, mais n'est pas négligeable cependant. Nous n'avons pas, ici non plus, observé de polarisation.

L'étude de cette question sera poursuivie.

CONCLUSION

Rappelons les principaux résultats obtenus dans ce travail.

1 - Une méthode pratique de détermination des densités électroniques sur les noyaux, au bas de la bande de conduction, a été fournie par la mesure du déplacement Overhauser de la résonance électronique causé par la polarisation nucléaire naturelle en champ élevé. Les mesures montrent que l'électron du bas de bande se répartit presque également entre les ions In et Sb. Ce résultat semble s'accorder avec l'hypothèse d'une liaison chimique neutre (Slater et Coster) dans laquelle les électrons de valence sont répartis à raison de 3 sur In et 5 sur Sb.

2 - Considérant la variation du temps de relaxation nucléaire en fonction du champ magnétique et les valeurs relatives des temps de relaxation des différents noyaux, nous avons montré que le mécanisme de relaxation principal est la diffusion de spin par l'interaction indirecte à partir de centres paramagnétiques fixes. Nous avons estimé le nombre et le temps de relaxation de ces derniers.

Ayant d'autre part calculé la contribution des électrons de conduction à la relaxation nucléaire, nous avons alors pu analyser les conditions de l'effet Overhauser. Le coefficient de fuite T_{1e}/T_1 étant de quelques centaines, et le coefficient de saturation de la raie électronique inférieur au dixième, on s'attend à une polarisation nucléaire faible, bien que l'effet théorique maximum soit proche de 10^5. Et de fait, pour nos échantillons nous n'avons pu détecter d'effet Overhauser.

3 - La résonance électronique fournit des renseignements sur les propriétés électriques de InSb.

Nous avons déterminé la variation du facteur g en fonction de la température, et sa valeur au bas de la bande de conduction. Ces observations fournissent une méthode relativement précise pour évaluer la concentration en électrons de conduction, ne

nécessitant pas de contacts électriques et utilisable pour des échantillons de forme quelconque et de faible volume : quelques mm^3 seulement.

La méthode a été appliquée à la mesure de la température cinétique des électrons "chauffés" par un champ électrique. La mobilité étant observée simultanément, nous avons déterminé le temps caractéristique de décroissance de l'énergie cinétique τ_ε. L'interprétation de nos résultats nécessite d'autres interactions que celle avec les seuls phonons acoustiques.

Nous avons mis en évidence le chauffage par le champ électrique hyperfréquence créé par effet de peau, et nous avons montré qu'il complique les conditions de l'effet Overhauser. Il constitue d'autre part une méthode nouvelle pour l'étude du phénomène de chauffage.

Enfin dans des expériences préliminaires, la détection, par le déplacement de la résonance électronique, de la polarisation nucléaire due au chauffage des électrons, a montré, tant dans le cas d'un champ continu que dans celui d'un champ hyperfréquence, que la polarisation obtenue est inhomogène dans l'échantillon.

La diversité des résultats, touchant : la fonction d'onde du bas de bande de conduction, les interactions indirectes, les impuretés fixes, la concentration en porteurs et les propriétés de transport, souligne la versatilité de la méthode de résonance magnétique. La même méthode doit permettre de prolonger notre travail.

- Dans InSb, l'étude de la résonance électronique reste à faire; elle serait facilitée si l'on parvenait, dans des échantillons plus purs, à obtenir l'effet Overhauser. L'étude des électrons chauds sera elle aussi poursuivie.

- L'extension à d'autres semiconducteurs de l'étude de la relaxation nucléaire parait relativement aisée. Elle sera plus difficile pour la mesure des densités électroniques sur les noyaux et l'étude de la température des électrons chauds, qui nécessitent avant tout une résonance électronique étroite.

REFERENCES

1 - R.C.Shulman, J.M.Mays, D.V.Mc Call, Phys.Rev. 100, 692 (1955)
2 - E.H.Rhoderick, Phil.Mag. 3, 545 (1958)
3 - R.C.Shulman, B.J.Wyluda, P.W.Anderson, Phys.Rev.107, 953 (1957)
4 - R.L.Mieher, Phys.Rev. 125, 1537 (1962)
5 - G.Bemski, Phys.Rev.Let. 4, 62 (1960)
6 - A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, p.376 (1961)
7 - M.Guéron, Compt.Rend.Ac.Sci. 254, 1969 (1962)
8 - L.M.Roth, B.Lax, S.Zwerdling, Phys.Rev. 114, 90 (1959)
9 - R.L.Bell, Phys.Rev.Let. 9,52 (1962)
10 - R.Isaacson et G.Feher, Bull.Am.Phys.Soc. 7, 484 (1962)
11 - W.G.Clark et G.Feher, Phys.Rev.let. 10, 134 (1963)
12 - A.W.Overhauser, Phys.Rev. 92, 411 (1953)
13 - P.G. de Gennes, J.Phys.Chem.Solids , 3, 345 (1958)
14 - C.Hilsum et A.C.Rose-Innes, Semiconducting III-V Compounds, Pergamon Press, 1961, p.64
15 - Cohen et Heine, Phys.Rev. 122, 1821 (1961)
16 - Voir p.ex. P.W.Anderson, Concepts in Solids, Benjamin, 1963
17 - Voir p.ex. L.L.Foldy, Phys.Rev. 111, 1093 (1958)
et W.D.Knight, Solid State Physics, Vol.2,Seitz et Turnbull ed.
18 - W.D.Knight, Phys.Rev. 76, 1259 (1949)
19 - M.A.Ruderman et C.Kittel, Phys.Rev.96, 99 (1954)
20 - N.Bloembergen et T.J.Rowland, Phys.Rev.97, 1679 (1955)
21 - C.Hilsum et A.C.Rose-Innes, Op.cit.p.37
22 E.O.Kane, J.Phys.Chem.Solids, 1, 249 (1957)
23 - A.Abragam, Op.cit. p.170
24 - Y.Yafet, J.Phys.Chem.Solids, 21, 99 (1961)
25 - R.E.Peierls, Quantum Theory of Solids.Clarendon Press, 1956,p.143
26 - W.Kohn, Cours de l'Ecole d'été, Paris, 1958
27 - F.Herman et S.Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall 1963

28 - J.C.Slater et G.F.Coster, Phys.Rev.94, 1499 (1954)
29 - C.Hilsum et A.C.Rose-Innes. Op.cit.p.10
30 - B.Szigzti, Trans.Faraday Soc. 45, 155 (1949)
31 - M.Hass et B.W.Henvis, J.Phys.Chem.Solids, 23, 1099 (1962)
32 - M.H.Brodsky et E.Burstein, Bull.Am.Phys.Soc.7, 214 (1962)
33 - A.E.Attard, L.V.Azaroff, J.Appl.Phys.34, 774 (1963)
34 - N.Bloembergen, S.Shapiro, P.S.Pershan, J.O.Artman, Phys.Rev, 114, 445 (1959)
35 - P.S.Pershan, Phys.Rev. 117, 109 (1960)
36 - B.N.Provotorov, JETP 15, 611 (1962)
37 - Y.Yafet, R.W.Keyes et E.N.Adams, J.Phys.Chem.Solids 1, 137 (1956)
38 - R.J.Sladek, J.Phys.Chem.Solids 5, 157 (1958)
39 - B.Lax, J.G.Mavroides, H.J.Zeiger et R.J.Keyes, Phys.Rev. 122,31 (196
40 - C.Kittel, Phys.Rev. 95, 589 (1954)
41 - J.Korringa, Physica, 16, 601 (1950)
42 - P.W.Anderson, Phys.Rev. 109, 1492 (1958)
43 - S.Zwerdling, W.H.Kleiner et J.P.Theriault, J.Appl.Phys. 32, (Suppl.) 2118 (1961)
44 - G.K.White Experimental Techniques in Low-Temperature Physics Oxford 1961 p.271
45 - R.J.Sladek,Phys.Rev. 120, 1589 (1960)
46 - N.Takimoto, J.Phys.Soc.Japan, 14, 1142 (1959)
47 - A.Zylbersztejn, Communication privée
48 - G.Feher, Phys.Rev.Let. 3, 135 (1959)
49 - On trouvera une excellente étude de l'effet de peau dans : Ramo et Whinnery Fields and Waves in Modern Radio, p.230, 2ème édition Wiley 1953.
50 - E.H.Putley, Proc.Phys.Soc. (London) A73, 280 (1959)
51 - La question des électrons chauds a fait l'objet d'un article de revue de Koenig dans Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors Rochester 1958
Pour InSb, on consultera aussi l'article de Sladek [45].

52 - R.Stratton, Proc.Roy.Soc. A 242, 355 (1957)
53 - D.J.Oliver, Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors Exeter, (1962)
54 - G.D.Peskett et B.V.Rollin, Proc.Phys.Soc. 82, 467 (1963)
55 - G.Dresselhaus, A.F.Kip et C.Kittel, Phys.Rev. 100, 618 (1955)
56 - H.Weger, Phys.Rev. 132, 581 (1963)

x x

x

REMERCIEMENTS

Je veux ici remercier tous ceux dont l'aide m'a seule permis d'accomplir le présent travail.

Monsieur le Professeur A.Abragam m'a initié à la recherche et a guidé mes efforts. Ce travail, dont il a proposé le sujet, a été entrepris dans son laboratoire, au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. J'y ai bénéficié des suggestions et encouragements de ses collaborateurs, en particulier de Messieurs J.M.Winter et M.Goldman en ce qui concerne les fondements théoriques, et de Monsieur C.Ryter pour la partie expérimentale.

Monsieur le Professeur B.P.Gregory m'a ensuite accueilli dans son laboratoire de l'Ecole Polytechnique; j'y ai achevé ce travail sous la direction de Monsieur I.Solomon, qui a suivi de très près tous les aspects de son développement. Il m'a apporté avec ses conseils un soutien inappréciable.

J'ai eu dans le courant de ce travail des discussions avec Monsieur A.Blandin en ce qui concerne la structure de bandes et avec Monsieur A.Zylberstejn sur les propriétés de transport. Monsieur D.Kaplan a contribué aux mesures du facteur g .

Les échantillons ont été taillés au laboratoire de M.Rodot, CNRS, Bellevue.

Messieurs G.Maizeray et C.Guille (Carlos) m'ont aidé dans la construction des appareils, et Monsieur D.Baron en a fait des dessins précis. Monsieur P.Joliclercq m'a fourni des clichés photographiques parfaits.

Mademoiselle H.Noir a dactylographié et mis en page le manuscrit avec adresse et amabilité.

Enfin la Direction des Mines du Ministère de l'Industrie a rendu possible ce travail en m'attribuant un des postes dévolus aux Ingénieurs des Mines qui souhaitent se consacrer à la Recherche Scientifique.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

STRUCTURE DES PROTÉINES EN SOLUTION

Vu et Approuvé :

13 MAI 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY.

Vu

et Permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.